

分类号：O613

单位代码：10363

密 级：公开

学 号：2220610118

题 目

双碳背景下碳基储能材料合成

TITLE

Synthesis of Carbon-Based Energy Storage

Materials under the Dual-Carbon Context

论 文 作 者

丁雷

校 内 导 师

刘欢（副教授）

校 外 导 师

贾海峰

专业学位类别

材料与化工

研究方向（领域）

无机功能材料及其应用

论文答辩日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：丁霄

日期：2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密□，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期：2025 年 5 月 10 日

日期：2025 年 5 月 10 日

双碳背景下碳基储能材料的合成

摘要

在双碳战略背景下，绿色可再生能源的开发已成为能源领域的关键课题。水系锌离子混合超级电容器（ZIHSC）通过整合电池型阳极、电容型阴极及水系电解液的协同作用，成功结合了二次电池与超级电容器的技术优势，展现出高能量密度与高功率密。基于金属锌阳极具有理论比容量高（ 823 mAh g^{-1} ）、氧化还原电势适宜（ -0.76 V vs. SHE ）、资源储量丰富、导电性优异及环境友好等特性，ZIHSC 在成本控制和安全性方面表现突出。电容型阴极采用多孔碳材料，其高比表面积和分级孔结构可显著提升电荷存储能力，但传统多孔碳阴极材料受限于孔道连通性差、电解液润湿性不足等固有缺陷，导致有效比表面积利用率偏低、离子扩散动力学迟滞，进而制约器件整体能量密度和倍率性能的提升。本文采用不可再生和可再生碳源，成功制备出具有分级多孔结构和高比表面积的 N/O 共掺杂碳材料，用于水系 ZIHSC 的高性能阴极，在保持优异功率特性的基础上，显著提升了器件能量密度，并展现出超长的循环稳定性。本论文主要研究内容和结论如下：

（1）以烟煤为碳前驱体，以 KOH 为活化剂在高温条件下与碳材料发生化学反应，在碳材料表面产生大量孔结构，煤本身具有丰富的杂原子实现 N/O 自掺杂，制备出一种具有高比表面积和 N/O 共掺杂分级多孔碳材料（BCK4）。得益于发达的分级孔道结构及 N/O 共掺杂，以 BCK4 为阴极组装的 ZIHSC 扣式器件（ Zn//BCK4 ）表现出优异的电化学性能，在 0.1 A g^{-1} 电流密度下，比容量可达 225.3 mAh g^{-1} ，并展现出 179.6 Wh

kg^{-1} 和 99.7 W kg^{-1} 的高能量和功率密度。此外，煤基多孔碳坚硬的碳骨架，有效解决了因碳阴极结构坍塌引起的循环性能差的问题，经过 100,000 次充放电循环后，比容量保持率为 99.3 %。不仅如此，将 BCK4 应用于准固态 ZIHSC 中，在 0.1 A g^{-1} 电流密度下，比容量为 137.3 mAh g^{-1} ，最大的能量密度达到 115.1 Wh kg^{-1} ，功率密度达到 99.5 W kg^{-1} ，同时具有优异的机械柔性。将 BCK4 应用于软包 ZIHSC 中，在 0.1 A g^{-1} 电流密度下，比容量为 139.4 mAh g^{-1} ，能量密度达到 110.1 Wh kg^{-1} 并具有 98.7 W kg^{-1} 的功率输出。

(2) 以生物质芦苇花作为可再生碳源，通过 KOH/氨水化学活化体系在高温条件下实现协同造孔，成功制备出 N/O 共掺杂芦苇花衍生分级多孔碳 (RFCN20)。该材料制备过程中，芦苇花作为生物质自身丰富的本征杂原子实现了 N/O 自掺杂，结合化学活化构筑的丰富多级孔道系统（微孔-介孔协同），形成了比表面积高达 $1541.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的三维导电网络。当应用于锌离子混合超级电容器时，该材料展现出卓越的储能特性，在 0.1 A g^{-1} 电流密度下实现 118.4 mAh g^{-1} 的比容量，并同步获得 94.3 Wh kg^{-1} 的高能量密度与 99.5 W kg^{-1} 的功率密度输出，经 20,000 次循环后容量保持率仍达 94.8%，展现出优异的循环稳定性。基于 RFCN20 构建的准固态器件在柔性储能方面表现突出， 0.1 A g^{-1} 下的比容量提升至 137.3 mAh g^{-1} ，能量密度达到 115.1 Wh kg^{-1} （功率密度 99.5 W kg^{-1} ）。经 100 次 $0-180^\circ$ 动态弯折测试后，器件在完全折叠状态下仍保持 91.7 % 的容量，具有出色的机械柔性。

关键词：煤基多孔碳，生物质衍生多孔碳，杂原子掺杂，锌离子混合超级电容器，循环稳定性

Synthesis of Carbon-Based Energy Storage Materials under the Dual-Carbon Context

ABSTRACT

Under the strategic framework of the “Dual-Carbon” initiative, the development of green renewable energy technologies has become a pivotal focus in the energy sector. Aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors (ZIHSCs), by integrating the synergistic effects of battery-type anodes, capacitor-type cathodes, and aqueous electrolytes, successfully combine the technical advantages of secondary batteries and supercapacitors, demonstrating both high energy density and high power density. The zinc metal anode, characterized by its high theoretical specific capacity (823 mAh g^{-1}), suitable redox potential (-0.76 V vs. SHE), abundant resource reserves, excellent conductivity, and environmentally benign nature, endows ZIHSCs with outstanding cost-effectiveness and safety. While porous carbon materials, serving as capacitor-type cathodes, exhibit enhanced charge storage capabilities due to their high specific surface area and hierarchical pore structures, traditional porous carbon cathodes are constrained by inherent limitations such as poor pore connectivity and insufficient electrolyte wettability. These drawbacks result in low utilization of effective surface area, sluggish ion diffusion kinetics, and ultimately restrict further improvements in overall energy density and rate performance of the devices. In this study, hierarchical porous N/O co-doped carbon materials with high specific surface area were synthesized using non-renewable and renewable carbon precursors. When employed as high-performance cathodes in aqueous ZIHSCs, these materials significantly enhanced energy density while maintaining excellent power characteristics and ultra-long cycling stability. The main research findings are summarized as follows:

(1) Using bituminous coal as a carbon precursor and KOH as an activating agent, an N/O

co-doped hierarchical porous carbon (BCK4) with high specific surface area was synthesized through high-temperature chemical activation. The inherent heteroatoms in coal enabled self-doping of N/O, while KOH activation created abundant surface pores. Benefiting from its hierarchical pore architecture and heteroatom doping, the Zn//BCK4 coin-cell device delivered exceptional electrochemical performance: a specific capacity of 225.3 mAh g⁻¹ at 0.1 A g⁻¹, accompanied by high energy density (179.6 Wh kg⁻¹) and power density (99.7 W kg⁻¹). The rigid carbon framework of coal-derived porous carbon effectively mitigated structural collapse during cycling, achieving a remarkable capacity retention of 99.3% after 100,000 cycles. Furthermore, quasi-solid-state and flexible pouch-type ZIHSCs based on BCK4 exhibited specific capacities of 137.3 mAh g⁻¹ and 139.4 mAh g⁻¹ at 0.1 A g⁻¹, respectively, with energy densities of 115.1 Wh kg⁻¹ and 110.1 Wh kg⁻¹ (power densities: 99.5 W kg⁻¹ and 98.7 W kg⁻¹), alongside excellent mechanical flexibility.

(2) Employing renewable reed flower biomass as a carbon source, an N/O co-doped hierarchical porous carbon (RFCN20) was fabricated via KOH/NH₃·H₂O co-activation. The intrinsic heteroatoms in reed flower enabled self-doping, while chemical activation generated a micro-meso-macroporous system, forming a 3D conductive network with an ultrahigh specific surface area of 1541.3 m² g⁻¹. In ZIHSCs, RFCN20 demonstrated superior energy storage performance: a specific capacity of 118.4 mAh g⁻¹ at 0.1 A g⁻¹, with energy and power densities of 94.3 Wh kg⁻¹ and 99.5 W kg⁻¹, respectively. The device retained 94.8% capacity after 20,000 cycles, highlighting exceptional cycling stability. Quasi-solid-state flexible devices based on RFCN20 achieved enhanced performance (137.3 mAh g⁻¹, 115.1 Wh kg⁻¹ at 0.1 A g⁻¹) and maintained 91.7% capacity retention after 100 dynamic bending cycles (0-180°), attributed to the material's hierarchical porosity and heteroatom-enhanced structural robustness.

Keywords: Coal-based porous carbon, Biomass-derived porous carbon, Heteroatom doping, Zinc-ion hybrid supercapacitors, Cycling stability

目录

摘要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 超级电容器概述	1
1.3 锌离子混合超级电容器概述	4
1.3.1 锌离子混合超级电容器储能机理	5
1.3.2 碳电容型阴极	6
1.4 多孔碳材料的合成方法	10
1.4.1 物理活化	10
1.4.2 化学活化	11
1.4.3 水热碳化	12
1.4.4 模板法	13
1.4.5 微波活化法	14
1.5 本论文的研究背景以及研究内容	15
1.5.1 研究背景	15
1.5.2 研究内容	16
1.6 创新点	17
第 2 章 煤基多孔碳的可控制备及其储能行为研究	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	19
2.2.1 实验材料	19
2.2.2 主要仪器和设备	19
2.2.3 煤基多孔碳的制备	19
2.2.4 电极片制备	20
2.2.5 锌离子混合超级电容器的组装	20

2.2.6 锌离子混合超级电容器的电化学性能测试	20
2.2.7 表征仪器及方法	21
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 煤基多孔碳结构表征	22
2.3.2 扣式 ZIHSC 电化学性能分析	29
2.3.3 准固态 ZIHSC 电化学性能分析	34
2.3.4 软包 ZIHSC 电化学性能分析	36
2.4 本章小结	37
第 3 章 芦苇花为碳源构建分级多孔碳用于水系锌离子混合超级电容器	39
3.1 引言	39
3.2 实验部分	40
3.2.1 主要原料和试剂	40
3.2.2 主要仪器和设备	40
3.2.3 多孔碳材料的制备	41
3.2.4 电极片制备	41
3.2.5 ZIHSCs 组装	41
3.2.6 表征仪器及方法	42
3.2.7 锌离子混合超级电容器的电化学性能测试	42
3.3 结果与讨论	43
3.3.1 材料表征	43
3.3.2 扣式 ZIHSC 电化学性能分析	49
3.3.3 准固态 ZIHSC 电化学性能分析	53
3.3.4 软包 ZIHSC 电化学性能分析	55
3.4 本章小结	56
第 4 章 结论与展望	58
4.1 主要结论	58
4.2 展望	59
参考文献	60

附录 攻读硕士期间发表的学术论文目录	74
致谢	75

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着电动汽车和便携式电子产品领域的不断发展，开发具有高能量/功率密度、长循环寿命和高安全性的电化学储能装置变得极为迫切^[1-3]。根据储能方式的不同，电化学储能装置主要可分为两大类：可充电电池和超级电容器^[4]。在这些装置中，电池技术（如锂离子电池、铅酸电池）已经相当成熟，并且已经商业化数十年^[5]。然而，一些固有缺陷限制了它们的大规模应用。例如，锂离子电池通常存在锂资源的短缺、使用有机电解液所带来的安全性和循环性能差的问题^[6-8]；而铅酸电池的能量密度较低，且其广泛应用已引发环境问题。这些问题促使超级电容器因其突出的优势（如高功率密度、快速充放电速率和优异的循环寿命）而得到发展^[9]。

超级电容器根据储能机制可以分为双电层电容器（EDLC）、赝电容型电容器（PC）和混合超级电容器（HSC）三大类。EDLC 主要依赖物理的吸附与脱附的双电层效应来实现存储电荷，但这种储能机制导致了其能量密度相对较低，成为制约该技术发展的关键瓶颈。尽管 EDLC 具有功率密度高、循环寿命长以及环境友好的优势，但其电化学性能受制于电极材料的表面化学性质（如官能团分布）和结构特性（如比表面积 SSA）^[10-12]。赝电容型电容器主要依赖可逆的氧化还原反应产生法拉第赝电容来实现能量的存储与转换，其理论容量可达 EDLC 的 3-5 倍，然而受限于电极材料本征导电性不足和反应过程的结构形变，该类器件普遍存在功率密度衰减明显和循环稳定性欠佳等缺陷^[13-15]。因此，由电容型电极和电池型电极组成的混合超级电容器凭借其相较于常规超级电容器更高的能量密度，以及相较于电池更出色的功率密度，被视为一种极具潜力的新型能量存储解决方案。

1.2 超级电容器概述

作为一种先进且优越的储能设备，超级电容器展现出比二次电池更显著的能

量密度以及传统电容器更优越的功率密度，弥补了上述两种储能装置的不足^[16]。此外，其具有环保无污染、投资成本低、能量/功率密度高、循环寿命长等优势，未来可作为先进的储能设备使用^[17-19]。超级电容器可以分为双电层电容器（EDLC）、赝电容型电容器（PC）和混合超级电容器（HSC）。它介于普通电池和普通电容器之间。

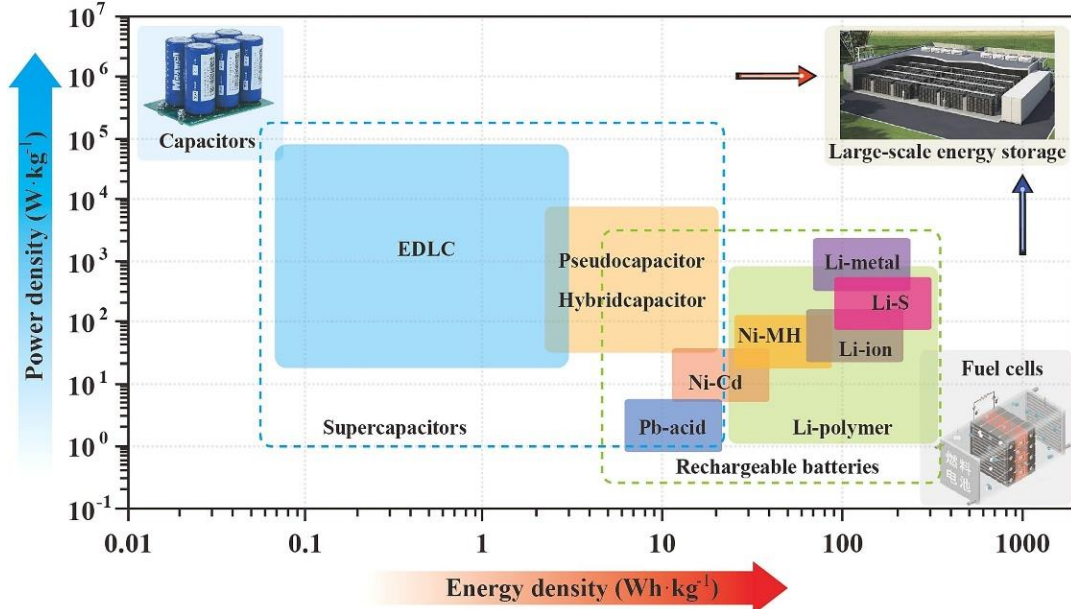


图 1-1 不同储能装置的能量/功率密度对比图^[20]

Fig.1-1 Comparison chart of energy/power density of different energy storage devices^[20]

（1）双电层电容器（EDLC）

EDLC（电化学双层电容器）像介电电容器一样通过静电方式存储电荷，但由于 EDLC 的电极拥有更大的比表面积（A），因此其电荷存储容量更大。通过在这些电极之间施加外部电压，电极表面会积累电荷，这些电荷通过从电解质中吸附相反电荷的离子来达到平衡^[21]。这样，在电极-电解质界面处就会形成由相反电荷组成的双层结构，这两层结构之间的距离（d）等于它们的原子距离。这种电荷分离所产生的电容由以下公式给出：

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (1-1)$$

式中 ϵ_0 为自由空间的介电常数。该机制如图 1-2（a）所示，其中两个电极通过隔膜保持分开以避免短路。

（2）赝电容型电容器（PC）

由于氧化还原电子转移过程而产生赝电容，这一过程与电池中的情况相似，

但不存在离子扩散限制和电极材料的相变^[22]。因此，赝电容涉及的是快速且高度可逆的表面或近表面反应，这往往导致较大的功率密度。赝电容值是通过存储电荷量 (Δq) 相对于电位变化 (ΔV) 的导数来确定的。

$$C = \frac{d(\Delta q)}{d(\Delta V)} \quad (1-2)$$

通常，赝电容的电荷存储通过两种机制实现。一种是发生在金属氧化物表面的氧化还原赝电容，另一种是插层赝电容，即离子嵌入主体材料或基体中^[23]。在赝电容器中，氧化还原过程受限于材料表面，而插层过程在电池型电极中受限于离子扩散。赝电容器的循环伏安 (CV) 曲线因具有对称宽峰而接近双电层电容器 (EDLCs) 的矩形特征，而电池则呈现明显的分离氧化还原峰。此外，电池中涉及定域价电子的转移，而赝电容则源于离域电子的转移^[24,25]，相关机理示意图如图 1-2 (b) 所示。

(3) 混合超级电容器 (HSC)

混合超级电容器结合了两电荷存储机制：一种是双电层电容器 (EDLC) 型电极中的吸附或脱附，另一种是电池型电极中的嵌入或脱嵌。这两种机制的协同作用使得混合电容器能够同时实现高能量和高功率。

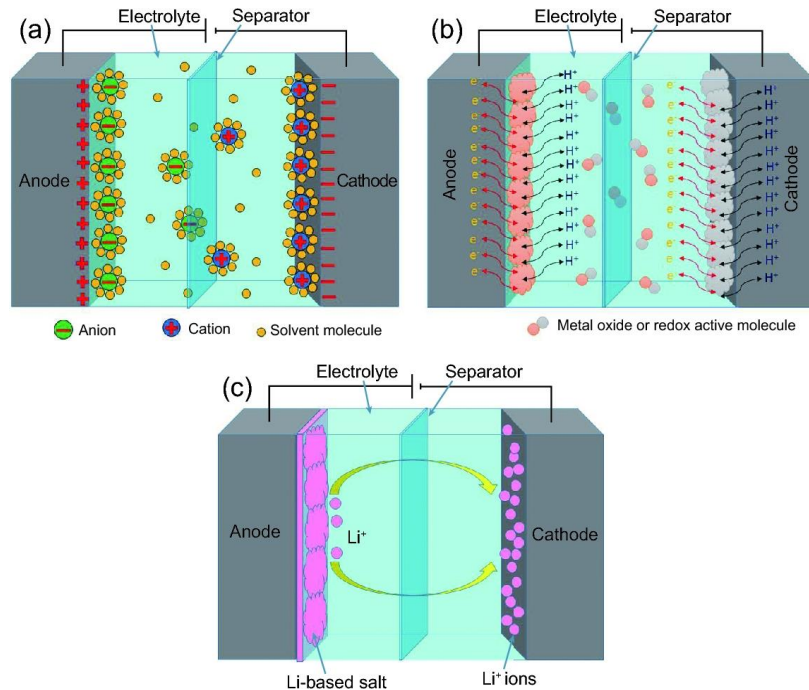


图 1-2 (a) EDLC (b) 赝电容器 (c) 混合电容器的电荷存储机制示意图^[26]

Fig.1.2 Schematic of charge storage mechanism of (a) EDLC (b) Pseudocapacitor (c) Hybrid Capacitor^[26]

1.3 锌离子混合超级电容器概述

目前,常见的混合超级电容器有锂离子混合超级电容器、钠离子混合超级电容器、锌离子混合超级电容器等,相较于将一价阳离子(例如 Li^+ 、 Na^+)作为负极材料应用于混合超级电容器中,采用多价阳离子(例如 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及 Al^{3+} 等)的负极材料,其优势在于能够规避使用化学性质高度活泼的金属且多价金属阳离子往往储量丰富,同时电荷存储转移能力增强,显著提高储能器件的功率和能量密度。其中锌离子混合超级电容器(ZIHSC)受到广泛关注,用 Zn 作为电极可以用安全的水溶剂作为电解质,锌金属可以直接在空气中使用,方便储存和制备。锌作为负极材料具有极高的理论容量(823 mAh g^{-1})、良好的导电性和低氧化还原电位($-0.76 \text{ V vs. 标准氢电极}$)、丰富的储量、低毒性和安全性等优势^[27-29]。碳基水性 ZIHSCs 具有优异的电化学性能,碳基正极材料具有成本低、可设计性强的特点,是混合电容器的主要研究方向^[30-33]。

电解液作为电解质离子传输的介质,在储能器件中扮演着关键角色,其理化特性直接影响混合超级电容器的电化学性能。根据物态特征,混合超级电容器可分为液态、全固态和准固态三大体系,其中液态体系依据溶剂类型又可细分为水系、有机系及离子液体体系三类。在水系电解液体系中,锌基储能器件展现出独特的优势:低粘度特性赋予其优异的离子迁移能力,高极性水溶剂确保良好的电化学稳定性,同时不易燃特性显著提升体系安全性。然而受限于水的电化学稳定窗口(析氢电位 $<0.2 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$,析氧电位 $>1.8 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$),其工作电压有限($0.2\text{-}1.8\text{V}$)。相比之下,采用非水溶剂(如有机电解液和离子液体)可将工作电压扩展至 1.8 V 以上,从而显著提升能量密度。但此类体系往往伴随离子电导率下降、倍率性能衰减以及成本倍增等问题,同时有机溶剂的易燃性也带来安全隐患。在锌离子混合超级电容器(ZIHSC)的电解液选择中,硫酸锌(ZnSO_4)、醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)和三氟甲磺酸锌($\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$)是目前研究最广泛的候选体系。醋酸锌体系存在溶解度低和结晶倾向明显等缺陷;三氟甲磺酸锌虽可实现高浓度电解液配置,但原料成本高昂;而硫酸锌体系凭借适中的溶解度($1\text{-}3\text{M}$)、良好的电化学稳定性以及经济性优势,已成为现阶段最具应用潜力的折中选择方案。

正极材料体系主要涵盖 MXenes、金属有机框架(MOFs)、导电聚合物、过

渡金属化合物及碳基材料等类别，其中碳基材料（如多孔碳、碳纳米管、碳纳米球和石墨烯等）因其具有高比表面积、优异的热化学稳定性及低成本等优势，已成为当前研究热点。这类新型纳米碳材料通常采用水热碳化、高温热解和模板法等制备工艺，通过调整加热温度、时间及活化剂比例等实验条件，可有效调控材料的孔径结构、分布及尺寸特征。需要特别指出的是，虽然高比表面积有利于电解质离子的吸附与脱附，但这并非唯一影响因素。碳基正极的电化学性能同时受到材料导电性、表面亲水性等多重物化特性的协同作用。例如，适度的亲水性可增强电极/电解液界面相容性，而优异的导电网络则能显著提升电荷传输效率。因此，在实际研发过程中需建立多维度的性能优化体系。

1.3.1 锌离子混合超级电容器储能机理

锌离子混合超级电容器（ZIHSC）是一种结合双电层电容与金属离子嵌入机制的新型储能器件。其典型构型以金属锌箔作为电池型负极，多孔碳材料作为电容型正极，采用含可溶性锌盐的水系电解液体系。该体系通过协同作用实现了高能量密度（主要源于电容型正极的双电层储能）与高功率密度（得益于锌负极的快速氧化还原动力学）的优化组合。在 ZIHSC 的储能机制中，能量存储与释放主要通过以下协同过程实现，在碳基正极表面发生阴离子的快速物理吸附/脱附，同时在锌负极表面进行 Zn/Zn^{2+} 的可逆电化学沉积/溶解反应。充电过程中电解液中的 Zn^{2+} 在电场驱动下迁移至负极表面发生电沉积，同时正极界面形成双电层；放电时则发生锌金属的氧化溶解，同时正极界面双电层释放存储电荷。这一协同工作机制可表述为以下电化学反应式^[30]：

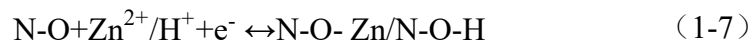
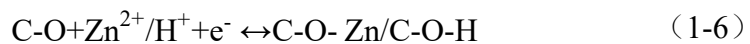
锌阳极：



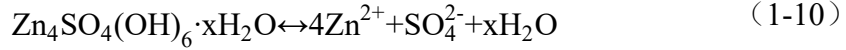
碳阴极：



碳材料中有杂原子掺杂（N、O、S、P 等），将为 $\text{Zn}^{2+}/\text{H}^+$ 的化学附/脱附提供额外的赝电容（C-O 和 N-O 表示碳材料表面官能团），其反应如下：



此外,大量研究已经观察到在碳阴极上形成碱式硫酸锌水合物 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的形成可能是由于碳电极表面 pH 值的变化,进一步表明 H^+ 或 OH^- 离子参与了反应,反应如下:



形成的碱式硫酸锌水合物以非晶态沉积于碳材料孔隙结构中,该副产物长期累积会堵塞电极孔隙,阻碍离子传输动力学,导致储能器件循环性能下降。

1.3.2 碳电容型阴极

碳材料的比表面积 (SSA)、孔隙结构、晶体结构、表面润湿性及结构稳定性均是构建高性能储能器件的重要参数。用于 ZIHSC 的阴极材料通常是具有高比表面积、高导电性和化学稳定性的碳基材料,例如多孔碳、碳纳米管 (CNT)、石墨烯、空心碳球等。多孔碳由于其低成本、大孔体积和可调孔结构而被广泛研究。随着关于 ZIHSC 的研究的进展和新材料的发现,研究人员已经尝试用具有改善 ZIHSC 性能的潜力的碳基材料以外的材料来制造 ZIHSC。

(1) 多孔碳 (PC)

多孔碳材料因其卓越的理化特性,已成为超级电容器和电池等储能器件中最广泛应用的电极材料之一。其显著优势包括:高达 $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上的比表面积、低廉的制备成本、优异的导电性能、可调控的孔径分布、良好的化学稳定性、宽泛的工作温度范围以及较大的孔容特性^[34,35]。值得注意的是,通过热活化或化学活化工艺对多孔碳材料进行二次处理,可进一步提升其孔隙率和比表面积^[36]。在锌离子混合超级电容器研究领域,活性炭电极材料因其丰富的微孔结构展现出独特优势:这些微孔能够有效促进电极/电解质界面的物理离子吸附过程,从而显著提升器件的比容量性能^[37]。Zhang 等人^[38]报道了一种高性能的 ZIHSC,该材料是通过直接使用 KOH 作为活化剂,对沥青焦和石油焦进行直接活化而合成的活性炭。所制备的 ZIHSC 在 0.1 A g^{-1} 的电流密度下展现出了 146.4 mAh g^{-1} 的高比容量;在功率密度为 160 W kg^{-1} 时,其能量密度高达 117 Wh kg^{-1} ;而在能量密度为 68 Wh kg^{-1} 的条件下,该材料更是达到了 15.8 kW kg^{-1} 的峰值功率密度,并且经

过 5,000 次充放电循环后, 其仍能保持 95 % 的初始容量。Liu 等人^[39]以可再生的鲤鱼鳞片为碳源, 通过碳化和 KOH 活化的方法, 成功地构建了石墨烯基 N/O 共掺杂多孔碳组装后的含水 ZIHSC 显示出在 0.1 A g^{-1} 下 138.8 mAh g^{-1} 的高比容量以及在 100 W kg^{-1} 的功率密度下提供了 111.1 Wh kg^{-1} 的最大能量密度, 并且在 16.5 kW kg^{-1} 的高功率密度下保留了 56.5 Wh kg^{-1} 的能量密度。

一般来说, 活性炭电极的比表面积越大, 电极的比容量就越高, 因为有更多的表面积供离子吸附到电极^[40]。然而, 它不是决定电极性能的唯一参数, 因为根据 Largeot 等人, 电极上存在的孔径也对双电层电容具有主要影响, 根据他们的报告, 随着孔径接近离子尺寸, 观察到电容显著增加, 而当孔比离子尺寸大 50% 时, 实现的电容较低^[41]。因此, 对于 ZIHSC, 当 Zn^{2+} 离子、氢氧化锌离子、 SO_4^{2-} 离子和 CF_3SO_3^- 离子分别为 0.74、0.86、0.73 和 0.87 nm 时, 提高比容量的最佳孔径为约 0.8 nm。Zhang 等人已经制备了具有 $1293 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的大比表面积和分别约 0.8、1.1 和 1.2 nm 的窄孔径分布的多孔碳电极, 其使用铅笔削通过两步热解以 KOH 作为活化剂合成^[42]。制备的电极显示出 413.3 F g^{-1} 的比容量和 10,000 次循环后 92.2 % 的优异容量保持率。不同孔径结构对储能性能具有协同调控作用: 微孔 (<2 nm) 通过强化电极/电解质界面的物理离子吸附显著提升比容量, 而介孔 (2-50 nm) 与大孔 (>50 nm) 虽然比容量贡献较低, 但前者可降低传质阻力, 后者则兼具缩短离子扩散路径和作为离子缓冲储库的双重功能。这种多级孔协同机制使得构建分级多孔碳 (hierarchical porous carbon, HPC) 材料成为可能, 通过微孔主导电容贡献、介孔优化传质效率、大孔保障离子快速输运的三维孔道设计, 可在维持高离子吸附/脱附动力学的同时实现器件能量密度的显著提升。

(2) 碳纳米管 (CNT)

碳纳米管 (CNT) 由于其大的导电性、广泛的机械强度、高的比表面积、长的跨距直径比、化学稳定性、低电阻率和低质量密度而适合用于电容电极。CNT 是一维 (1D) 圆柱形材料, 根据其结构中的石墨烯层分为单壁碳纳米管 (SWCNT) 或多壁碳纳米管 (MWCNT), 如图 1-3 所示^[43]。已证明碳纳米管的引入有效改善了超级电容器和锂离子电池在高电流密度下的性能衰减问题。究其原因, 其独特的中空管状结构和导电网络能够促进离子快速迁移, 缓解因离子无法完全嵌入电极材料所导致的能量密度下降现象^[44]。特别是在构建三维导电框架时, 碳纳米管

可显著提升电极材料的电子传导效率,这一特性使其在高功率储能系统中展现出重要应用价值。

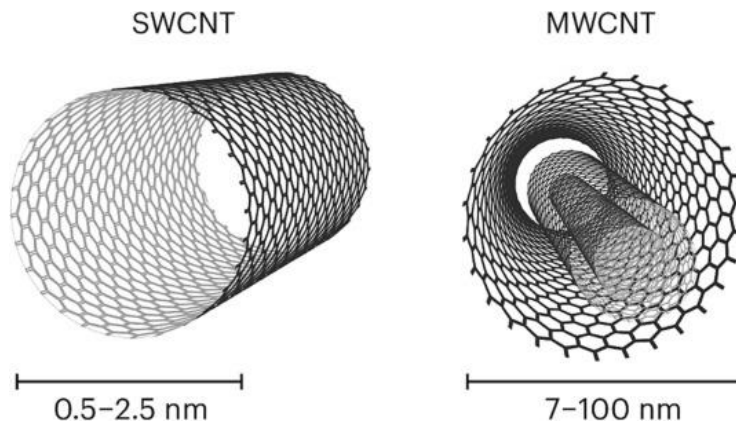


图 1-3 单壁碳纳米管和多壁碳纳米管示意图^[45]

Fig.1-3. Schematic diagram of single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes^[45]

Yan 等人已经制备了薄壁碳纳米管 (TCNT), 其通过使用各种氧化剂进行氧化改性以获得具有丰富-OH 官能团的 TCNT^[46]。TCNT-H₂O₂ 表现出最佳的电化性能, 在 1 A g⁻¹ 下为 118.1 F g⁻¹, 与在 1 A g⁻¹ 下为 55 F g⁻¹ 的原始 TCNT 相比有显著增加。这证明-OH 官能团的存在显著提高了电极的比容量。制备的 TCNT-H₂O₂//ZnSO₄//锌箔 ZIHSC 在 5 A g⁻¹ 下循环 10,000 次后可保持 100 %容量, 最大能量密度为 80 Wh kg⁻¹, 最大功率密度为 4 kW kg⁻¹。此外, 碳纳米管具有良好的柔性, 可以在工业规模上生产, 因此引起了研究人员的注意, 以生产用于小型, 可穿戴和便携式设备的柔性储能设备^[47]。然而, CNT 的制造成本很高, 这是由于合成它们所需的高温以及控制 CNT 生长成所需形状、直径、长度和壁数所需的工艺很复杂^[48]。

(3) 石墨烯

石墨烯自 2004 年被发现以来一直被称为神奇材料, 因为它具有特殊的性能, 例如在室温下超过 2000 cm² V⁻¹ s⁻¹ 的出色电子迁移率, 估计杨氏模量为 0.5-1.0 TPa, 刚度为 300-400 N m⁻¹, 断裂强度约为 42 N m⁻¹, 2630 m² g⁻¹ 的高表面积, 一个原子厚度等^[49,50]。石墨烯由于其高电导率、表面积和高理论双电层电容而被广泛研究用于储能装置, 例如电池和超级电容器。Li 等人已经通过等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 在具有高比表面积 of 的活性炭纤维上合成了垂直石墨烯阵列, 然后活化以获得具有优化的孔结构和表面化学状态的活化垂直石墨烯 (A-

VGN)^[51]。垂直石墨烯阵列结构有效地暴露了电化学活性位点，并使电极中的离子快速传输，基于 A-VGN 阴极的 ZIHSC 在 5 A g^{-1} 下经过 10,000 次充电/放电循环后仍保持其初始容量的 97.4%。由于来自石墨烯片之间的强共轭 π - π 键的范德华力，石墨烯倾向于容易聚集，使得它们难以分散在溶剂中以及在合成期间重新堆叠成石墨^[52]，造成孔道结构阻塞，影响离子传输。

(4) 中空碳球 (HCS)

中空碳球 (HCS) 是碳家族的另一个成员，已经引起了研究人员的兴趣，因为它由具有中空内部的碳壳组成，为它们提供大的表面积、可调的孔径、可控的壳厚度、低的比密度、可调的内径和外径以及良好的机械强度^[53-55]。此外，空心碳球能够增加活性位点和电极-电解质界面接触的数量，从而改善离子传输和速率能力^[56]。此外，独特的中空结构赋予其更高的比容量和更好的循环稳定性，因为它具有充足的离子存储空间并抑制体积膨胀^[57]。中空碳球在用作超级电容器、钠离子电池、锂硫电池等的电极材料时表现良好，因此应在 ZIHSC 中实施，以研究其对 ZIHSC 性能的影响^[58-61]。Chen 等人通过基于共聚物衍生的中空碳球制造柔性固态 ZIHSC，开创了中空碳球在 ZIHSC 中的使用^[62]。所产生的中空碳球具有约 100 nm 直径的一致纳米球形状，而为了比较而合成的固体碳纳米颗粒 (SCN) 在尺寸上大得多并且没有中空结构，如图 1-4 所示。HCS 和 SCN 的 BET 比表面积分别为 $819.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $246.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ，证明中空结构显著提高了比表面积，从而导致更高的电化学性能。与 SCN 的 38.8 mAh g^{-1} 相比，HCS 在 0.5 A g^{-1} 下实现了 86.8 mAh g^{-1} 的峰值比容量，而基于 HCS 的 ZIHSC 能实现 59.7 Wh kg^{-1} 的能量密度和 447.8 W kg^{-1} 的功率密度。ZIHSC 在 1.0 A g^{-1} 下经过 15,000 次循环后，仍能保持 98% 的容量。

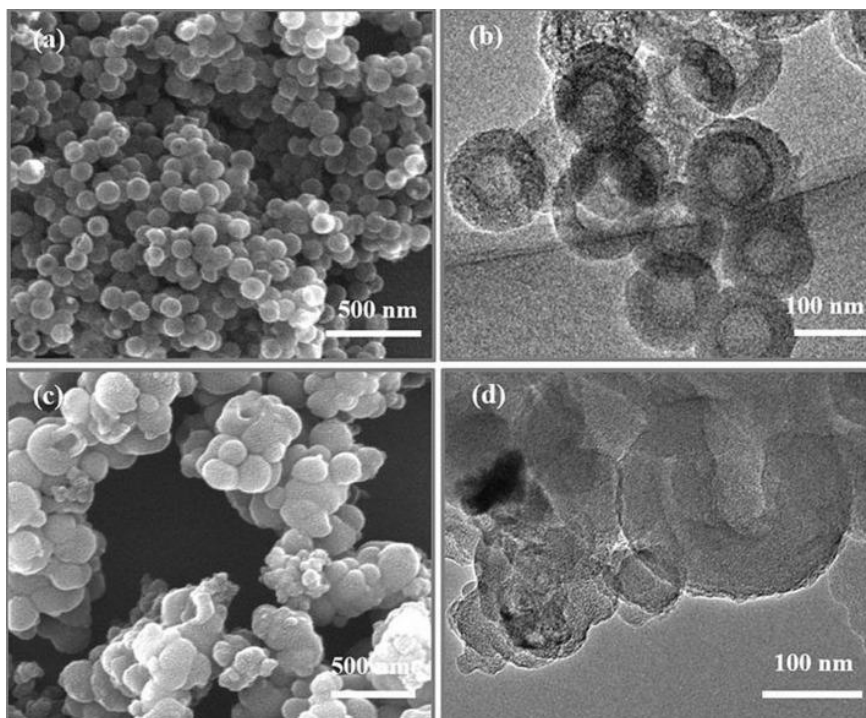


图 1-4 HCS (a 和 b) 和 SCN (c 和 d) 的 SEM 和 TEM 图像^[62]

Fig.1-4. SEM and TEM images of (a & b) HCS and (c & d) SCN.^[62]

总体而言,与多孔碳和石墨烯材料相比,中空碳球(HCS)虽表现出较低的BET比表面积特征,但其构建的锌混合超级电容器(ZIHSC)却展现出与多孔碳基及石墨烯基器件相当的电化学性能。值得注意的是,尽管双掺杂策略可显著提升HCS基ZHSCs的电荷存储能力(如比容量和能量密度等关键指标),该改性过程往往伴随比表面积的降低,这种现象可能归因于掺杂引起的结构致密化效应,进而削弱双电层电容的贡献。因此,与石墨烯基正极材料的优化路径相似,未来研究应着重开发能在实现有效掺杂的同时同步提升HCS比表面积的改性策略,例如通过构建多级孔结构或表面刻蚀等方法,以协同增强界面双电层储能和体相法拉第反应动力学。

1.4 多孔碳材料的合成方法

1.4.1 物理活化

物理活化工艺通常分为碳化与活化两阶段,第一阶段碳化处理中前驱体在400-1000°C温度区间内经历热解过程,游离态与化学结合态水分在热驱动作用下逐步脱除^[63]。随后,有机组分发生热裂解反应并诱导芳环结构重组,最终通过

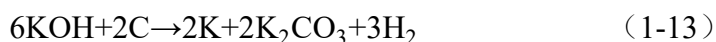
分子重排形成半焦产物，同时释放 H_2 气体，获得高纯度碳基前驱体^[64]。第二阶段活化过程中，氧化性气体（包括 $H_2O(g)$ 、 CO_2 或混合气体）与碳骨架反应以产生孔，具体反应方程式如下^[65]：



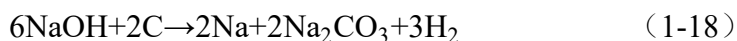
通过调节物理活化过程中的活化温度、反应时间、气体流量、升温速率等参数来调节产物的孔结构。物理活化法具有操作方便、绿色活化剂、不腐蚀设备、改性工艺易于调节等优点。但物理活化需要在较高的温度下进行，反应过程消耗大量的能量。由于物理活化反应性差，能量利用率极低，材料的 SSSA 和孔隙率较低(小于 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$)^[65]。

1.4.2 化学活化

化学活化通常采用强酸/强碱（ KOH 、 $NaOH$ 、 H_3BO_3 和 H_3PO_4 ）在一定温度下与前驱体反应，得到 SSSA 大、孔隙率高的多孔碳^[66,67]。化学活化通用性强，在较低的活化温度下可以产生更好的成孔效果，但活化结束后需要洗涤去除残留酸碱活化剂^[68]。 KOH 是目前使用最为广泛且有效的碱性活化剂，其工作原理如下：



与 KOH 相似的碱性活化剂还有 $NaOH$ ，在高温下与碳前驱体发生化学反应，导致碳质骨架的腐蚀和溶胀，从而进一步打开和增加孔道和孔壁，Van 等人以 $NaOH$ 为活化剂制得比表面积 $2681 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的稻壳多孔碳^[69]，其反应机理如下：





硼酸具有 2D 片状结构， H_3BO_3 中的氢质子可以与生物聚合物上的官能团形成氢键，既可以作为模板，也可以作为硼元素掺杂剂，合成具有特定形态和优异电化学性能的碳材料。此外，通过硼酸的热分解和氧化硼在水中的溶解， H_3BO_3 和 B_2O_3 之间的可逆转变可以很容易地实现，这进一步使合成路线成为一种绿色、可回收的闭环路线，而无需额外的活化^[70]。

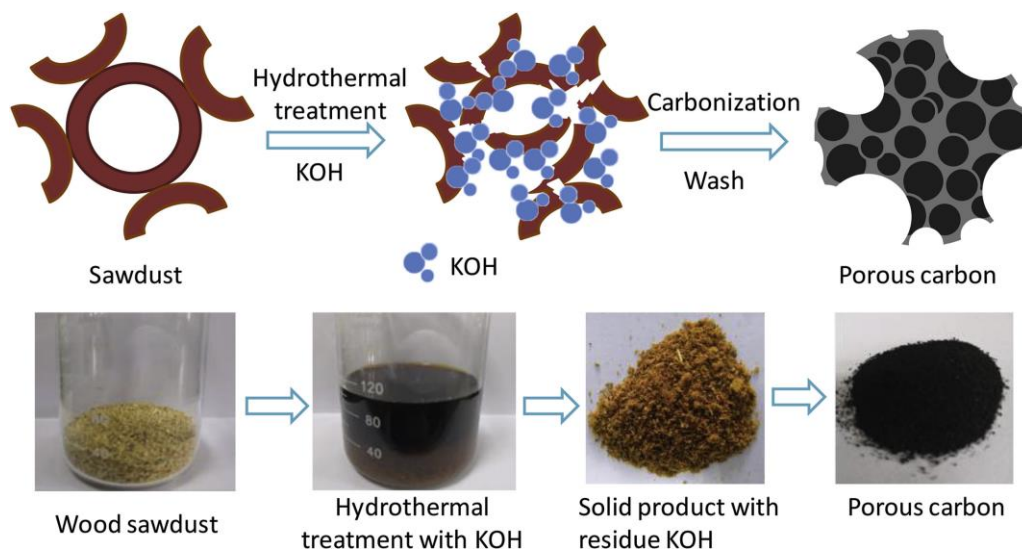


图 1-5 木屑衍生多孔碳的化学活化制备机理和过程示意图^[67]

Fig.1-5 Schematic diagram of the chemical activation preparation mechanism and process of porous carbon derived from sawdust.^[67]

通过调节活化剂的量、温度和时间来控制活化程度。活化程度不足，前驱体的刻蚀受到限制，难以形成发达的孔结构。活化程度过强，前驱体会被过度刻蚀，孔道塌缩，导电性和振实密度降低，影响多孔碳的吸附效果。因此，合理的活化工艺参数有利于制备孔结构丰富、比表面积大、导电性能优异的电极材料。

1.4.3 水热碳化

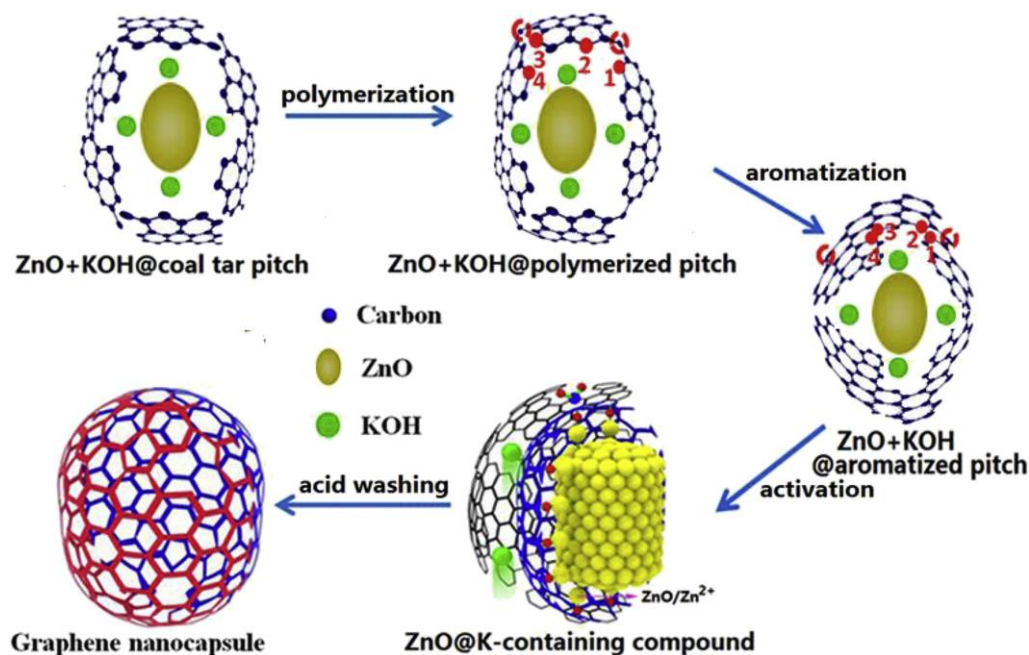
水热碳化作为一种低能耗、环境友好型合成工艺，在制备多孔碳材料领域具有独特优势，其核心机理是通过分步热化学转化实现碳富集。首先触发前驱体的脱水与脱羧反应，有效降低材料中氧、氢元素含量，随后通过碳元素选择性富集过程，最终构建多孔碳结构。值得注意的是，研究团队早在 1913 年便通过该工艺成功制备氢气，其后续元素分析表明，水热碳化产物的碳质组成与植物经地质年代形成的煤类物质具有显著相似性。

基于水热碳化技术制备的多孔碳材料展现出多重结构优势：高纯度、孔径分布可控、表面官能团可调等特性^[71, 72]，这些特性使其在电化学储能领域展现出可观的应用前景。但该技术仍存在关键科学挑战，反应体系中同时发生的脱水、缩聚与芳构化等过程存在复杂动力学耦合，难以建立精确反应模型；纳米级碳材料在高温高压反应环境中易发生不可控团聚现象，导致形貌调控精度下降。

1.4.4 模板法

模板法制备多孔碳材料的技术路径基于碳源与模板剂的混合体系在高温条件下经历碳化或活化处理后通过模板洗脱过程制备多孔碳材料，根据模板剂性质差异可将其划分为硬模板、软模板及自模板三类，其中硬模板通常选用 SiO_2 、 MgO 、 ZnO 等无机材料以构建孔径均一的碳结构^[73]，而软模板则采用嵌段共聚物 F127、PS-P4VP 等有机超分子物质通过胶体自组装机制与前驱体复合形成多孔框架^[74]，具体表现为将前驱体、软模板及溶剂（乙醇/水）混合形成胶体体系后通过官能团相互作用与碳前驱体结合形成自组装中间相，并在后续活化过程中实现交联固化和孔隙发育，该过程要求模板剂浓度维持较高水平且模板结构需在碳骨架成型前保持完整，至于自模板法则依托材料自身组分通过物理化学转化生成中空结构作为内置模板从而规避外部模板引入的复杂性^[75]。

在碳源适配性方面，不同模板体系存在显著选择性差异，例如煤基衍生物通常优先匹配硬模板体系，尽管硬模板法通过精确调控模板尺寸可制备适用于超级电容器储能的分级多孔碳材料，但其工艺流程涉及繁琐的模板刻蚀步骤且需消耗大量酸碱试剂，易引发水体污染问题，相比之下软模板法虽能避免强腐蚀性试剂使用却受限于自组装过程的热力学稳定性要求，而自模板法则在简化制备流程的同时对前驱体化学组成提出了特殊限制条件^[76]。

图 1-6 ZnO 硬模板法制备多孔碳的示意图^[73]Fig. 1-6 Schematic diagram of the preparation of porous carbon using the ZnO hard template method.^[73]

1.4.5 微波活化法

微波活化法是一种新兴的绿色制备技术，其核心优势在于快速升温能力，可在短时间内达到 1000℃。该技术在多孔碳材料合成中具有显著吸引力。与传统加热方式相比，微波加热能够有效降低反应能垒，反应时间可缩短至常规工艺的 1/3-1/5。由于能量传递效率提升，副产物生成量减少。同时均匀的微波场分布还赋予材料性能高度可重复性。但需注意，微波活化对反应速率的动态控制能力较弱，导致其在大规模生产多孔碳材料（PCM）时面临工艺放大挑战^[77]。微波加热的机理涉及电磁场与极性分子相互作用（图 1-7 a）。交变磁场促使极性分子高频振动，分子间摩擦将电磁能转化为热能。这种加热方式突破了传统热传导的限制，传统加热时温度梯度由表及里递减（图 1-7c），而微波可实现材料体相均匀受热，形成从核心向外扩散的温度场（图 1-7b）。这种特性特别有利于大体积样品的均匀改性。在应用实例方面，He 等人^[78]采用煤焦油沥青（CTP）为原料，通过微波耦合 KOH 活化策略制备出高比表面积多孔碳（PC2-M），其 SSSA 值可达 1786 m² g⁻¹。

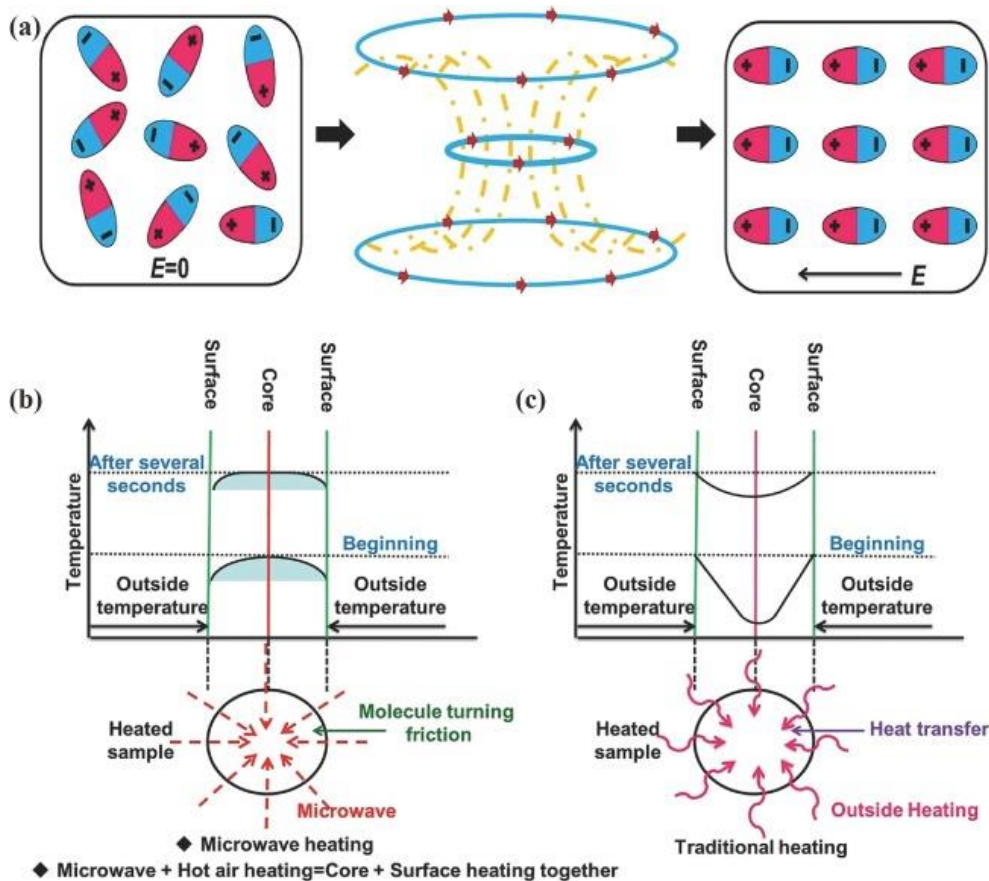


图 1-7 微波加热的机理 (a)偶极微波加热 (b)微波加热中的传热 (c)常规加热中的传热^[77]

Fig.1-7 Mechanism of microwave heating (a) Dipolar microwave heating (b) Heat transfer in microwave heating (c) Heat transfer in conventional heating^[77]

1.5 本论文的研究背景以及研究内容

1.5.1 研究背景

化石能源作为人类文明存续与发展的基石，始终在全球能源体系中占据主导地位。其中，煤炭因其高热值特性被誉为“工业黑金”，在可预见的未来仍将承担能源安全保障的重要角色。作为能源转换的关键载体，电力系统中约 50 % 的发电量源自燃煤发电（Coal-Fired Power Generation, CFPD）技术。然而，该技术衍生的多污染物协同排放问题（包括重金属元素 HTEs、氮氧化物、硫氧化物及二氧化碳等），已对生态环境造成不可忽视的负面影响。为了实现碳中和的气候要求，转变煤炭的使用方式至关重要。将传统的燃煤发电转换为可再生能源（可再生能源、风能、太阳能和水电）是一种有效的方法。通过建立高效、安全的可

再生能源系统来替代燃煤发电系统,可以实现能源的清洁低碳转化。为了实现安全稳定的能源供应,开发低成本、环保、高能量密度和功率密度以及长周期稳定性的储能设备至关重要。水系锌离子混合超级电容器(ZIHSC)兼具高能量密度和高功率密度、价格低廉且安全性高而引起了广泛的研究、成为最具发展潜力的储能器件之一。此外,它还具有环保、投资少、循环寿命长等优点,可以作为未来先进的储能装置。值得注意的是,水系锌离子混合超级电容器将在未来的智能电站和可再生能源发电中发挥巨大作用。为了进一步推广水系锌离子混合超级电容器的应用,科学家们致力于开发先进而廉价的碳质电极材料。与高成本的石墨烯、MXenes、金属有机框架(MOFs)、过渡金属氧化物和导电聚合物相比,多孔碳由于其丰富的孔结构、稳定的物理化学性质、低价格和易于工业推广而成为有吸引力的电极材料。在用于合成多孔碳的众多含碳前体中,煤基多孔碳材料因其碳含量高、原料储量丰富及孔结构可设计性强等特点,为煤炭资源的高附加值利用提供了创新路径。研究表明,通过优化活化工艺参数,可获得高比表面积的煤基分级多孔碳。同时为煤转化为清洁高效的储能电极材料提供了科学依据和可行的实施方案。同步发展的生物质衍生碳材料同样表现优异,生物质衍生碳材料不仅循环可再生且价格低廉,通过优化试验条件包括调整活化剂比例或活化剂种类等方式即可对孔径结构进行有效调控。并且由于 N/O 等元素是植物生长过程中必备的元素,其特有的 N/O 共掺杂特性不仅赋予材料额外赝电容,更显著提升了电极/电解质界面润湿性,使得生物质碳材料成为最理想的水系 ZIHSC 正极材料之一。但是,目前 ZIHSC 的发展仍面临以下挑战:

(1) 活化程度不足,前驱体的刻蚀受到限制,难以形成发达的孔结构。活化程度过强,前驱体会被过度刻蚀,孔道塌缩,导电性和振实密度降低,影响多孔碳的吸附效果,从而影响电化学性能。

(2) 多孔碳材料的润湿性较差。大多数碳材料的亲水性较差,导致水系电解液和碳电极的表面电阻较大,使水系 ZIHSC 的倍率性能较低。

1.5.2 研究内容

(1) 煤基多孔碳的可控制备及其储能行为研究

以神木烟煤为碳前驱体,经过 KOH 一步活化法制备了具有高比表面积的分级多孔碳 N/O 共掺杂碳材料(BCK4)用于 ZIHSC 正极材料。对 BCK4 进行微

观形貌、孔隙结构、元素组成进行了全面分析，并组装成水系扣式、准固态和软包 Zn//BCK4 器件电化学性能进行测试和计算。

(2) 芦苇花为碳源构建分级多孔碳用于水系锌离子混合超级电容器

以芦苇花为生物质碳源，通过 KOH 活化并加入氨水进行氮掺杂处理得到 N/O 分级多孔碳 RFCN20，与不加入 KOH 活化剂制备的 RFCN 以及不添加氨水进行氮掺杂的 RFC20 进行比较。构建的高比表面积的分级多孔碳材料用于锌离子混合超级电容器器件表现出优异的电化学性能。

1.6 创新点

本课题本课题通过优化多孔碳制备过程中的活化剂比例和不同杂原子的引入，成功构建用于水系 ZHSCS 阴极具有高比表面积、N/O 共掺杂的先进多孔碳材料。其创新之处在于：

(1) 利用煤炭作为前驱体制备分级多孔碳材料。煤炭本身的坚硬碳骨架，高温活化过程中保持材料的完整性，并提高多孔碳收率，同时其作为电极材料结构不易坍塌，能够在高电流密度下保持稳定的电化学性能，同时具有良好的循环稳定性。石墨化成分这有利于提高碳材料的导电性

(2) 利用芦苇花作为碳源构建 N/O 共掺杂分级多孔碳材料，生物质中本身的天然结果和具有的丰富杂原子，对提升材料表面润湿性和提供活性位点具有推动作用。应用于锌离子混合超级电容器器件，体现出令人满意的电化学性能。

第 2 章 煤基多孔碳的可控制备及其储能行为研究

2.1 引言

随着社会经济的快速发展,能源短缺和环境问题成为人类需要面临的严峻挑战,因此开发清洁的可再生能源已成为当今科学研究的热点。与风冷、水能、地热能、潮汐能、太阳能相比,电化学储能因其连续可靠的性能且不受地域约束等优势备受重视^[79-81],其中碳基水系锌离子混合电容器(ZIHSC)通过 Zn^{2+} 在电池型金属锌阳极可逆地溶解/沉积及在电容型碳阴极快速吸/脱附实现充放电过程,集成了二次可充电电池的高能量密度和超级电容器的高功率密度,满足了快速更新换代电子设备对储能器件高能量密度和高功率密度要求,被认为是最有应用前景的电化学储能设备之一^[3,5,82]。此外,金属锌具有资源丰富、导电性好、毒性低、水容性好等特点,赋予了 ZIHSCs 成本低、安全性高等优势。尽管金属锌阳极理论比容量高达 823 mAhg^{-1} ,及相对较低的氧化还原电势 (-0.76V vs.标准电极),碳阴极较差的孔隙互通性及润湿性,导致离子扩散、输运能力较差及有效比表面积较小,造成电动力学缓慢及比容量小,严重限制了 ZIHSC 能量密度和倍率性能的进一步提升。然而,与其他众多阴极材料因高扩散势垒和活性材料溶解而出现动力学差和寿命短等问题相比,碳材料因孔道结构发达、生产成本低及热/化学稳定好等特点,并遵循双电层表面的吸脱附机制,赋予了其长寿命及快速充放电能力,故构建高效的碳阴极材料,实现 ZIHSCs 电化学性能提升具有极大的发展潜力^[83,84]。基于我国“富煤、贫油、少气”资源现状,煤炭作为主体能源,却面临粗放型利用效率低的困境,不仅造成了巨大的碳资源浪费,同时带来了严重的环境污染问题^[85-88]。由于含碳量高、成本低及产碳率高,以煤炭为碳前驱体制备具备优异性能的锌离子混合电容器用碳电极材料,作为煤炭高效清洁化利用的新方向,不仅有助于提高煤炭的利用效率,还能加快推动“碳中和”与“碳达峰”的实现。

基于此,本章选取神木烟煤为碳源前驱体,通过一步 KOH 活化法制备了多孔碳,并对其微观形貌结构、元素组成及表面润湿性进行了表征分析,同时采用循环伏安法、恒电流充放电、交流阻抗法等技术手段测试了其应用于 ZIHSCs 阴

极材料的电化学性能, 研究结果将为煤炭的清洁高值化利用和高效锌离子混合电容器用碳阴极材料合成提供参考。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料

神木烟煤粉(产地陕西神木)粉碎后, 筛分选取 100 目以下粒径煤粉, 放入烘箱 105℃ 干燥 12 h, 放入自封袋备用。氢氧化钾、盐酸、硫酸锌、聚四氟乙烯乳液(质量分数 60%)、乙炔黑和氮气(纯度 99.99%), 所有试剂均为分析纯。

2.2.2 主要仪器和设备

表 2-1 设备和仪器一览表

Tab.2-1 List of Equipment and Instruments

试剂名称	级别	生产厂家
电子分析天平	HZK-FA110	华嘉(福建)电子科技有限公司
马弗炉	HXL-1200	上海翰军实验设备有限公司
管式炉	608-12	上海马弗炉科技仪器有限公司
水浴锅	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
恒温加热磁力搅拌器	85-2A	常州越新仪器制造有限公司
循环式真空水泵	SHB-III	长沙明杰仪器有限公司
鼓风干燥机	XMTA-600	余姚市科技仪表有限公司
电化学工作站	CHI-660E	上海辰华仪器有限公司
蓝电电池测试系统	CT3002A	武汉市蓝电电子股份有限公司
辊压机	MSK-HRP-MR100A	合肥科晶材料技术有限公司
压样机	ZHY-401B	北京众合创业科技发展有限责任公司

2.2.3 煤基多孔碳的制备

将煤粉与 KOH 按质量比按一定比例(1:2、1:3、1:4、1:5)于研钵中充分研磨混合, 随后将混合物转移到镍坩埚中并置于管式炉中, 在氮气氛围中以 2℃/min 的加热速率升温至 750℃, 保持时间为 2 h, 冷却至室温。将得到的热解产物与 2

mol/L 的稀盐酸混合在 85℃下冷凝回流, 6 h, 用大量蒸馏水洗涤至中性。在 105℃烘干 12 h, 得到煤基多孔碳, 分别命名为 BCK2、BCK3、BCK4 、BCK5。

2.2.4 电极片制备

将合成的煤基多孔碳与聚四氟乙烯、乙炔黑按 8:1:1 的质量比混合, 随后滴入适量去离子水, 搅拌均匀至橡皮泥状态, 置于电热板上于 50 °C 下反复擀压成薄膜状, 于 80℃干燥 12 h 后分别裁剪成圆形 (直径为 12 mm)、矩形 (1 cm×3 cm) 和方形 (2.5 cm×2.5 cm) 电极片 (活性物质的负载量约为 1.0 mg cm⁻²), 最后压于集流体石墨纸, 即完成了电极片的制备。

2.2.5 锌离子混合超级电容器的组装

(1) 扣式 ZIHSC 组装: 直接采用商用 Zn 箔 (厚度 80 μm, 直径 16 mm) 为阳极, 使用前用细砂纸打磨以除去表层氧化膜, 以制备的圆形煤基多孔碳电极片为阴极, 中性 2 mol L⁻¹ ZnSO₄ 水溶液为电解质, Whatman 玻璃纤维滤纸为隔膜, 最后采用 CR2032 型不锈钢电池壳, 按照阴极壳、不锈钢垫片、阴极极片、隔膜、阳极片、不锈钢垫片、弹簧片、阳极壳顺序进行组装并封装。

(2) 准固态 ZIHSC 组装: 以打磨后的 Zn 箔为阳极, 明胶@ZnSO₄为凝胶电解质, 制备的矩形煤基多孔碳电极片为阴极, 按照三明治结构组装并用聚酰亚胺胶带封装以提高其使用寿命。其中, 凝胶电解质的制备过程为将 1.5 g 明胶与 6 mL ZnSO₄ 水溶液(1 mol L⁻¹)混合后, 于水浴锅中 65 °C 搅拌 1.5 h, 得到的透明混合物放入自制模具中室温下静止 4h, 后裁剪至合适的形状。

(3) 软包 ZIHSC 组装: 以细砂纸打磨除去表层氧化膜的 Zn 箔 (3 cm×3 cm) 为阳极, 以 Whatman 玻璃纤维滤纸为隔膜, 以制备的方形煤基多孔碳电极片 (2.5 cm×2.5 cm) 为阴极, 依次堆叠在一起, 裹上两层 PP 隔膜, 使用聚酰亚胺胶带缠绕固定, 置于 PET/PE 复合膜为材料的软包电池外壳中, 加入中性 2 mol L⁻¹ ZnSO₄ 水溶液电解质充分润湿隔膜后封装。

2.2.6 锌离子混合超级电容器的电化学性能测试

本章采用的电化学性能测试主要包括循环伏安法 (CV), 交流阻抗 (EIS), 恒流充放电测试 (GCD), 蓝电测试系统。

(1) 循环伏安法：电位扫描过程中，电位变化产生响应电流，获得响应电流随电位变化的连续曲线。通过对曲线进行分析，能够得到电极比容量、离子传输速率、表面电极反应等信息。

(2) 交流阻抗谱：通过交流阻抗谱图曲线的形状，能够了解到材料阻抗相关信息。扩散系数等多种电化学特性。本章电化学阻抗测试频率范围是 0.1-100 kHz。

(3) 恒流充放电测试：通过在不同电流密度下进行充放电测试，根据 GCD 曲线，通过一下公式可以计算出材料的比容量 (mAh g^{-1})，能量密度 (Wh kg^{-1}) 和功率密度 (kW kg^{-1})：

$$C_s = I\Delta t / 3.6 \quad (2-1)$$

$$E = V\Delta t / 3.6m \quad (2-2)$$

$$P = 3600E / \Delta t \quad (2-3)$$

其中，I 为充放电电流 (A)， Δt 是放电时间 (s)，m 是工作电极中活性物质质量 (g)，V 是电压窗口 (V)，E 是能量密度 (Wh kg^{-1})，P 是功率密度 (W kg^{-1})

比容量保持率是指经过 n 次充放电循环后的比容量与初始比容量的比值，其中 n 是比容量保持率， C_n 是指经过 n 次充放电循环后的比容量 (mAh^{-1})， C_0 是初始比容量 (mAh g^{-1})，计算公式如下：

$$\eta = C_n / C_0 \times 100 \quad (2-4)$$

2.2.7 表征仪器及方法

利用日本日立公司的 TM 3000 型扫描电子显微镜 (SEM) 和美国 FEI 公司 Tecnai-G2-F30 型透射电子显微镜 (TEM) 对多孔碳的微观形貌结构进行观察。采用美国麦克的 ASAP 2460 型比表面积及孔径分析仪测定多孔碳在 -196°C 条件下 N₂ 吸附-脱附等温线，分别通过 BET 法和 BJ 法计算总比表面积、孔容及孔径分布。采用马尔文帕纳科 Xpert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和英国雷尼绍公司 inVia 型拉曼光谱仪 (Raman) 分析多孔碳的品格结构信息。采用美国赛默飞世尔科技公司的 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析多孔碳的元素组成。采用 SL 250 型接触角测量仪测试多孔碳的润湿性。采用上海辰华 CHI-660E 型电化学工作站进行恒电流充放电曲线 (GCD)、循环伏安曲线 (CV)

和交流阻抗谱 (EIS) 电化学测试。通过武汉蓝电 CT2001A 型电池测试系统进行 ZIHSCs 的倍率性能和循环性能测试。

2.3 结果与讨论

2.3.1 煤基多孔碳结构表征

利用烟煤作为碳前驱体，构建 3D 奶酪状分级多孔碳流程如图 2-1 所示。

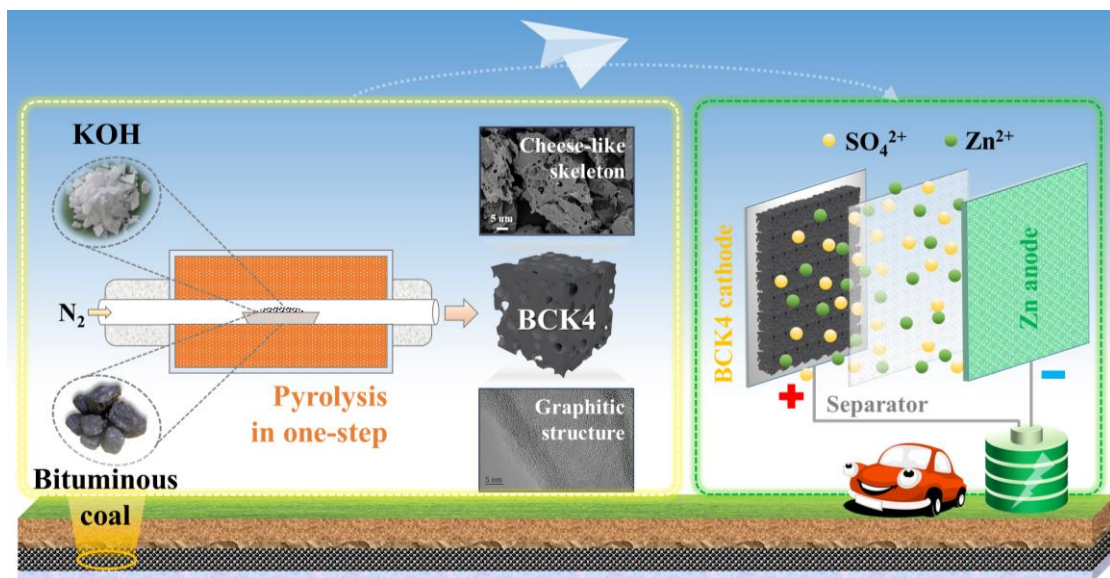


图 2-1 烟煤一步法生产 3D 奶酪状分级多孔碳的示意图

Fig.2-1 Schematic illustration of the one-step production of 3D cheese-like hierarchical porous carbon from bituminous coal

(1) 扫描电镜与透射电镜分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对煤基多孔碳材料的微观形貌进行系统表征 (图 2-2)，未加入 KOH 活化剂的 BCK0 呈现表面光滑的不规则块状形貌。经 KOH 活化处理后，活化剂使用量较低时 (烟煤: KOH=1:2/1:3)，碳材料表面出现一定量孔结构 (图 2-3 a-f)。随着活化剂比例升高至 4:1，碳材料表现出显著的结构重构，表面形成密集交联的 3D 孔道结构。这种结构演变源于活化过程中 KOH 与碳的剧烈化学反应 ($6\text{KOH} + 2\text{C} \rightarrow 2\text{K} + 3\text{H}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$)，该蚀刻反应有效扩增了材料的孔隙率，不仅为电解液离子传输构建快速扩散通道，同时显著增加了可参与电荷存储的活性位点。但是当活化剂比例升高至 5:1 时 (图 2-3 g-i)，剧烈的刻蚀反应反应使得 3D 孔道结构遭到破坏，结构坍塌，碳骨架硬度降低。

元素分布特征方面，能量色散谱（EDS）面扫结果显示（图 2-2 g），BCK4 材料表面均匀分布着 C、O、N、S 四种元素。值得关注的是，N 和 S 元素来源于煤基前驱体的本征组分，在制备过程中成功实现氮原子的原位自掺杂。这种 N/O 双杂原子协同掺杂机制可产生多重优化效应：通过改善材料表面润湿性降低固液界面接触阻抗；增加有效电化学活性比表面积；同时引入赝电容贡献，从而显著提升整体电荷存储密度。

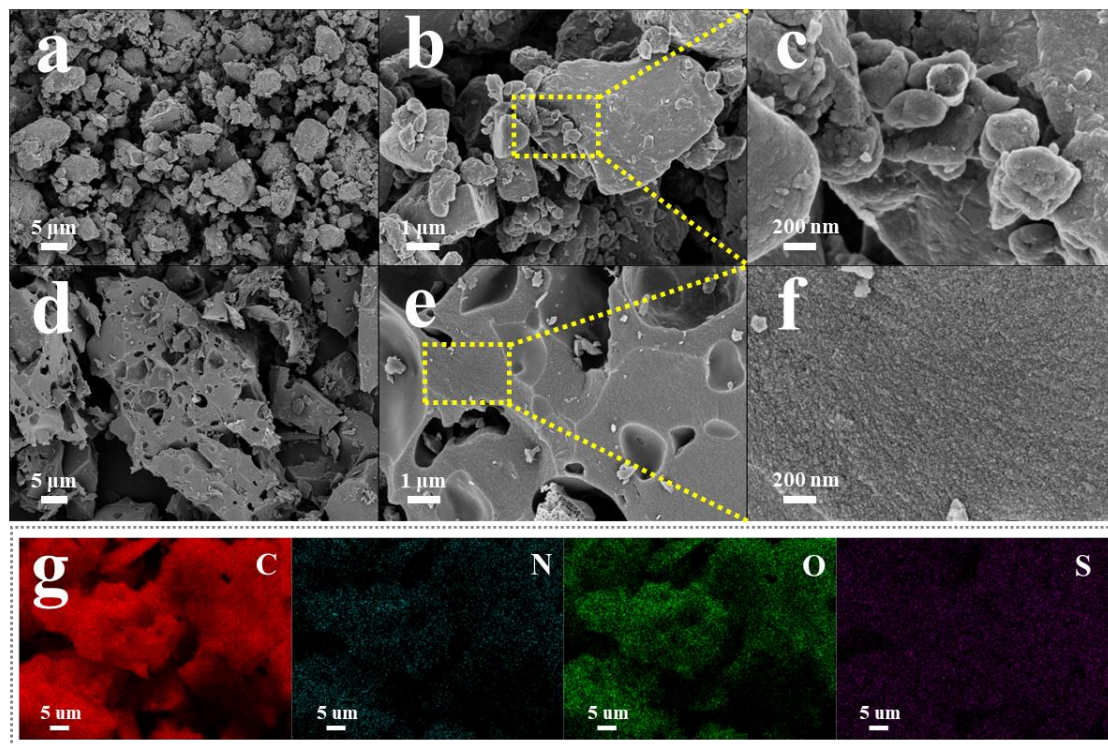


图 2-2 煤衍生多孔碳的 SEM 图像：(a-c) BCK0，(d-f) BCK4，(g) BCK4 的 C、N、O、S 元素 EDS 映射图

Fig. 2-2 SEM images of coal-derived porous carbons: (a-c) BCK0, (d-f) BCK4, (g) the corresponding elemental mappings of C, N, O and S elements of BCK4.

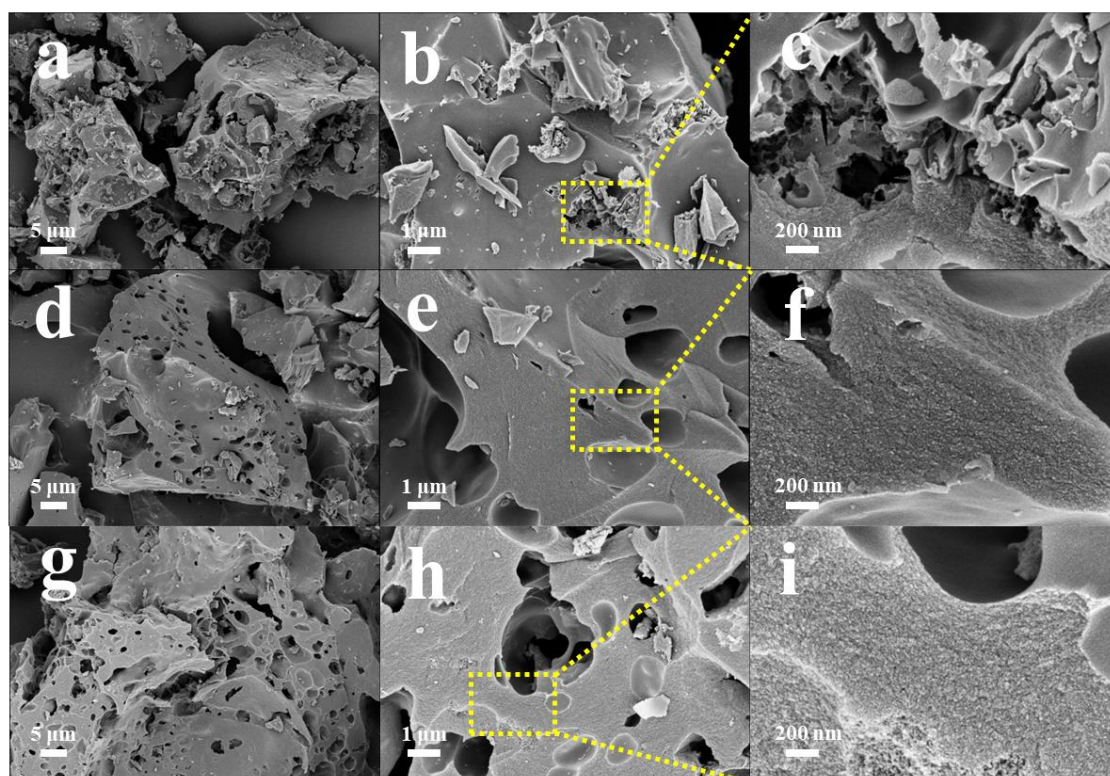


图 2-3 煤衍生多孔碳的 SEM 图像：(a-c) BCK2, (d-f) BCK3, (g-i) BCK5

Fig. 2-3 SEM images of coal-derived porous carbons: (a-c) BCK2, (d-f) BCK3, (g-i) BCK5

扫描电子显微镜分辨率有限难以观察到微孔，因此利用透射电子显微镜（TEM）表征进一步揭示了 BCK4 的精细结构特征（图 2-4）。从图 2-4（j-l）可以观察到 BCK4 材料呈现典型的无定形碳结构，同时局部区域存在有序排列的石墨化微晶区域。通过对多孔碳材料的形貌学分析和微观结构表征发现，KOH 活化剂在碳骨架构建过程中展现出双重调控机制：一方面，其化学活化作用通过高温蚀刻-重组机制诱导三维多孔网络结构的形成；另一方面，KOH 的用量可以控制碳材料的厚度，对石墨烯层的形成具有关键调控功能。KOH 与碳前驱体的质量比增加促进石墨烯层的生长具有积极影响，但过多的 KOH 又会破坏石墨烯结构。这种独特的“无定形-微晶”复合结构具有双重优势：石墨微晶区域可增强材料的电子传导能力，而无定形基质中丰富的微孔结构则为电荷存储提供了充足的电化学反应活性位点，从而可以有效地并显著地提升 ZIHSIC 的电化学性能，为其在能量存储与转换领域的应用开辟更广阔的前景。

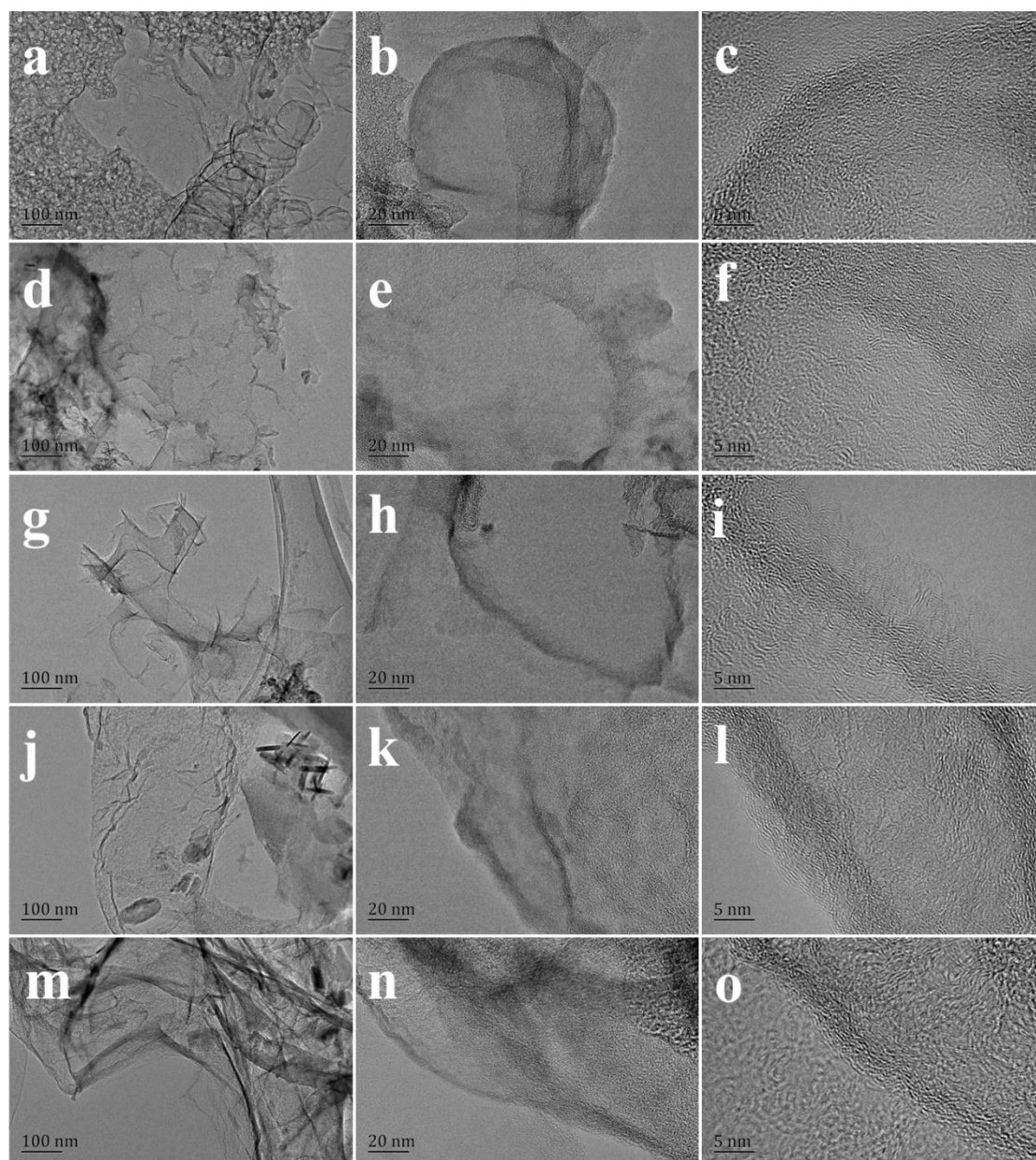


图 2-4 煤衍生多孔碳的 TEM 图像：(a-c) BCK0, (d-f) BCK2, (g-i) BCK3, (j-l) BCK4, (m-o) BCK5

Fig. 2-4 TEM images of coal-derived porous carbons: (a-c)BCK0,(d-f)BCK2,(g-i)BCK3,(j-l)BCK4,(m-o)BCK5

(2) X 射线衍射与拉曼光谱分析

借助 X 射线衍射仪和拉曼光谱仪深入分析了煤基多孔碳的晶格结构特征。从图 2-5 (a) XRD 谱图可以清楚地观察到两个特征衍射峰，分别归属于无序状石墨碳的 (002) 和 (100) 晶面。与 BCK2 相比，BCK3、BCK4、BCK5 两个衍射峰强度明显减弱，这是由 KOH 刻蚀作用降低了碳材料厚度引起

的。随着 KOH 与碳前驱体比例的升高，两个宽峰的强度逐渐降低，证明 KOH 对碳的刻蚀作用逐渐增强，碳材料的厚度逐渐变薄。此外，BCK4 的 XRD 谱图强度在 $2\theta < 20^\circ$ 区域迅速增加，进一步说明 BCK4 存在大量的微孔结构^[89]，这一结论与 TEM 分析结果一致。图 2-5 (b) 给出了煤基多孔碳的 Raman 光谱图，在 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 出现了明显 D 峰和 G 峰，分属于无定形结构 sp^3 碳和石墨化结构 sp^2 碳^[90, 91]。D 峰与 G 峰强度比 (I_D/I_G) 常用于评价碳材料的石墨化程度，经计算 BCK2、BCK3、BCK4 和 BCK5 的 I_D/I_G 值分别为 1.13、1.11、0.98 和 1.08，说明 BCK4 具有更高的石墨化程度。这是因为 KOH 更容易与能量更高无定形结构 sp^3 碳反应，降低了其含量进而提高了材料的石墨化程度。

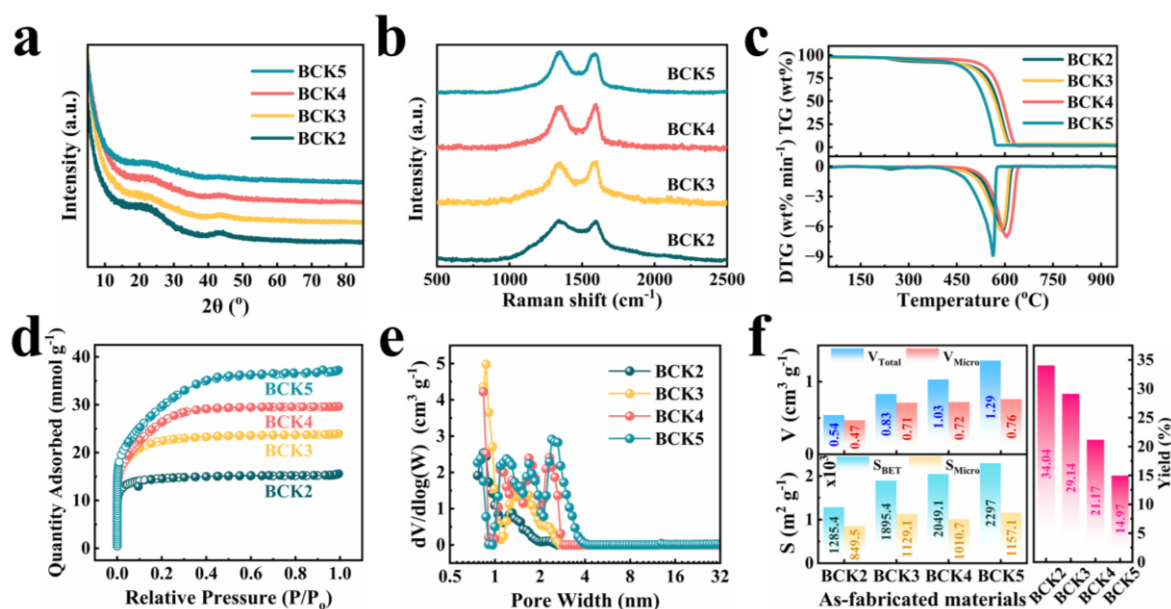


图 2-5 (a) XRD 图谱，(b) 拉曼光谱，(c) TG 和 DTG 曲线，(d) N_2 吸附/脱附等温线，
(e) 孔径分布图，(f) 制备材料的结构特性和收率。

Fig. 2-5. (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) TG and DTG curves, (d) N_2

adsorption/desorption isotherms, (e) Pore size distribution profiles, (f) Structural properties and yields of as-fabricated materials.

(3) 比表面积和孔体积分析

通过 N_2 等温吸附-脱附测试进一步分析了煤基多孔碳的孔道结构，如图 2-5 (d) 所示， N_2 吸附/脱附等温线表现出混合的 I/IV 型等温线特征，表明材料中存在大量的微孔 ($< 2\text{ nm}$) 和介孔 ($2\text{--}50\text{ nm}$)。其中，微孔增大了储能比表面积，介孔缩短了离子在电极材料内部的传输距离。与其他样品相比，BCK4 在相对较

低的压力下 ($P/P_0 < 0.1$) 显示出更大的 N_2 吸附容量, 这表明 BCK4 具有更丰富的微孔, 这也由图 2-5 (b) 中的孔径分布曲线所证实。此外, 从图 2-5 (e) 中可以看出, 微孔分布在 1、1.2 和 1.8 nm 的尺寸。 Zn^{2+} 水合物 (0.86 nm) 和裸 Zn^{2+} (0.76 nm) 的粒径均小于这些微孔尺寸, 因此多孔结构有利于 Zn^{2+} 的富集和迁移。此外, 在 $0.4 < P/P_0 < 0.9$ 范围内观察到明显的滞回环; 在 $P/P_0 > 0.9$ 时, N_2 吸附量缓慢增加, 这表明 BCK4 具有分级孔道结构, 即同时存在微孔、介孔及大孔, 与图 2-5 (d) 孔径分布曲线和 SEM 及 TEM 分析结果一致。

从图 2-5 (f) 中的详细结构特性可以发现, KOH 比例从 1 比 2 增加到 1 比 4, S_{BET} 、 S_{Micro} 、 V_{Total} 和 V_{Micro} 显著增加, 而 KOH 比例进一步增加到 1 比 5, S_{BET} 、 S_{Micro} 和 V_{Micro} 略有增加, 说明 KOH 刻蚀作用显著促进了孔道结构的生成, 与 SEM 结果一致。因此, BCK4 具有最佳的孔结构, 具有超高的 S_{BET} 、 S_{Micro} 、 V_{total} , V_{Micro} 为 $2049.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1010.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、 $1.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 和 $1.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ 。这种优异的孔隙结构不仅能够有效缩短离子传输路径, 加快电化学反应动力学, 同时提供更多的活性位点, 加大电荷存储容量。

(4) X 射线光电子能谱分析与表面润湿性分析

利用 X 射线光电子能谱仪探究了煤基多孔碳 BCK2、BCK3、BCK4、BCK5 的表面元素组成及存在形态。图 2-6 (a) 中 XPS 全谱清晰地出现了 C、N、O 和 S 四种元素的信号, 进一步表明了 BCK4 含有 N、O、S 三种杂原子, 其含量分别为 1.39%、6.55% 和 0.53%。图 2-6 (c) 高分辨 C1s 谱可拟合为 sp^2C ($\sim 284.7 \text{ eV}$)、 sp^3C ($\sim 285.4 \text{ eV}$)、C-N/C=O ($\sim 286.9 \text{ eV}$) 和 $\pi-\pi^*$ ($\sim 290.1 \text{ eV}$) 四个峰。由图 2-6 (d) 可知, 高分辨 N1s 拟合谱包含三种含氮物种, 分别归属于 N-6 (吡啶氮, $\sim 397.9 \text{ eV}$)、N-5 (吡咯氮, $\sim 400.1 \text{ eV}$) 和 N-Q (石墨氮, $\sim 401.0 \text{ eV}$), 其中 N-6 低能带和 N-5 缺陷特征可以提供额外的赝电容进而提高电荷存储容量, 而 N-Q 中 sp^2 杂化结构可增强了电子导电性进而改善电化学反应动力学^[92, 93]。图 2-6 (e) 高分辨 O1s 拟合谱表明存在 C=O ($\sim 531.9 \text{ eV}$)、C-OH ($\sim 533.5 \text{ eV}$) 和 C=O-O ($\sim 536.7 \text{ eV}$) 三种含氧官能团^[94]。N、O 杂原子具有较强的电负性, 可显著改善 BCK4 表面极性, 进而显著增强表面浸润性, 即亲水性。

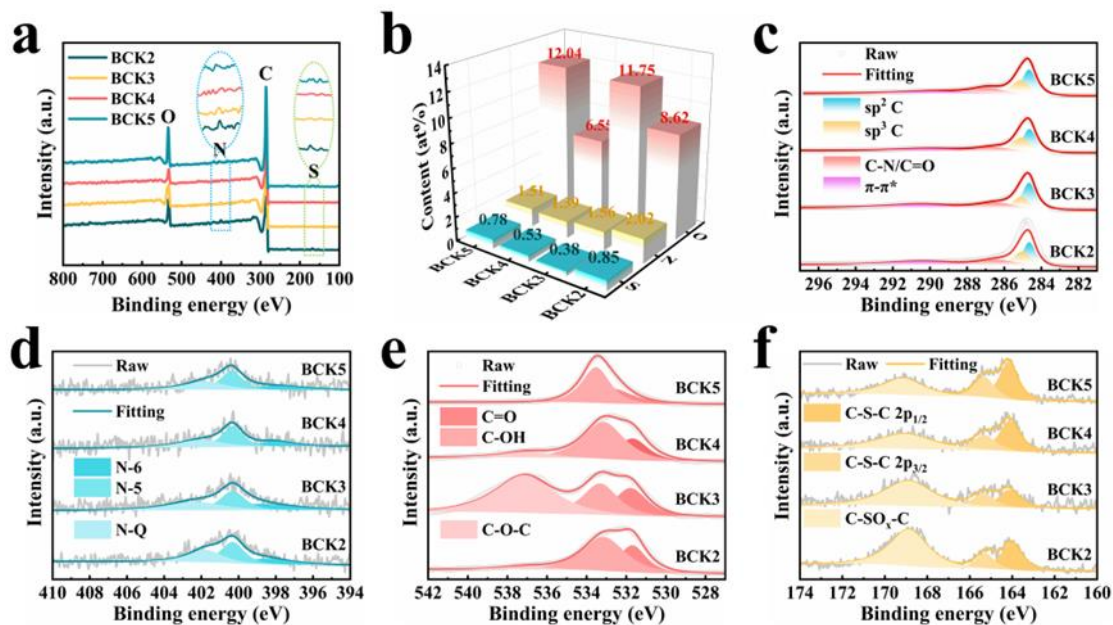


图 2-6 (a) XPS 全谱扫描图, (b) 杂原子含量, (c) C 1s XPS 高分辨率图, (d) N 1s XPS 高分辨率图, (e) O 1s XPS 高分辨率图, (f) S 2p XPS 高分辨率图

Fig. 2-6. (a) XPS survey spectra, (b) Heteroatom contents, (c) C 1s XPS spectra, (d) N 1s XPS spectra, (e) O 1s XPS spectra, (f) S 2p XPS spectra

从图 2-7 可以看出, 水滴在 BCK2、BCK3、BCK5 表面的接触角分别约为 125.4° 、 108.3° 和 100.1° , 而在 BCK4 表面的接触角大幅减小至约 90.9° , 证明了 BCK4 具有优良的亲水性, 有利于水系 ZnSO_4 电解液的扩散与吸附, 增加有效比表面积, 进而提升电荷存储密度。综上所述, 以烟煤为前驱体, 通过一步活化法合成煤基多孔碳 BCK4 不仅具有发达的分级多孔结构及大量的石墨化微晶, 同时达成了 N、O 共掺杂并改善了亲水性, 有利于电荷的存储及输运, 有望赋予其优异的电化学性能。

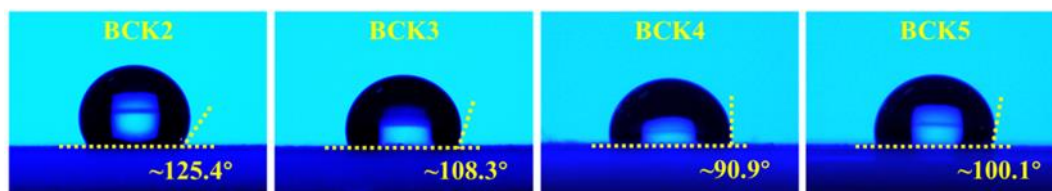


图 2-7 所制备材料的水接触角

Fig. 2-7. Water contact angles of as-fabricated materials.

2.3.2 扣式 ZIHSC 电化学性能分析

以 Zn 箔、2M ZnSO₄ 溶液和 BCK4 分别为负极、电解质溶液和正极，并用 whatman 隔膜将正负极隔开，组装成扣式 ZIHSC(Zn// BCK4)，并组装 Zn//BCK2、Zn//BCK3、Zn//BCK5 用以比较。图 2-8 (a) 为 Zn//BCK4 的倍率性能(0.1-50 A g⁻¹)，所有的 ZIHSC 测试图形都呈现出规则的阶梯状，表现出高库伦效率和稳定的充放电容量，证明了 BCK4 具有良好的电化学可逆性和稳定性。在 0.1 A g⁻¹ 电流密度下，Zn//BCK4 表现出 225.3 mAh g⁻¹ 的超高比容量，并且在电流密度扩大 500 倍(50 A g⁻¹)后，其比容量为 107.5 mAh g⁻¹ (保持率为 47.7 %)，明显优于 Zn//BCK2(电流密度为 0.1 A g⁻¹ 时，比容量为 128.9 mAh g⁻¹，电流密度为 50 A g⁻¹ 时，比容量为 53.3 mAh g⁻¹，保持率仅为 41.3%)，Zn//BCK3 (电流密度为 0.1 A g⁻¹ 时，比容量为 151.4 mAh g⁻¹，电流密度为 50 A g⁻¹ 时，比容量为 71.4 mAh g⁻¹，保持率为 47.2 %)以及 Zn//BCK5(电流密度为 0.1 A g⁻¹ 时，比容量为 198.1 mAh g⁻¹，电流密度为 50 A g⁻¹ 时，比容量为 84.0 mAh g⁻¹，保持率为 45.2 %)。在 50 A g⁻¹ 充放电后，又分别返回到 0.2 A g⁻¹ 和 1 A g⁻¹，比容量分别为 156.0 mAh g⁻¹ 和 186.6 mAh g⁻¹，与初始容量相比分别保持了 101.1 %和 95.2 %。如图 2-8 (b) 所示，Zn//BCK4 的 GCD 曲线均呈现出对称图形，证实了其具有出色的电化学可逆性。Zn//BCK2、Zn//BCK3、Zn//BCK4 和 Zn//BCK5 的电压降分别为 199.5, 176.7, 96.6 和 170.5 mV (图 3-8 c-d)，这得益于 BCK4 具有高石墨化程度，有效提高材料的亲水性，碳电极和电解质溶液之间的表面电阻较小，表现出优异的电荷转移能力。利用电化学阻抗图 (EIS) 对 BCK4 的电荷转移行为进行详细的分析 (图 2-8 f)，其中高频区存在小的半圆，通过圆的直径可以计算出电荷转移电阻 (R_{ct})，BCK2、BCK3、BCK4 和 BCK5 的 R_{ct} 分别为 26.39, 17.37, 8.01, 16.29 Ω，这与图 2-8 (a) 得出的结论一致。并且 EIS 图在低频区的具有陡峭的斜率，这意味着碳材料具有快速的电荷转移和离子扩散能力。

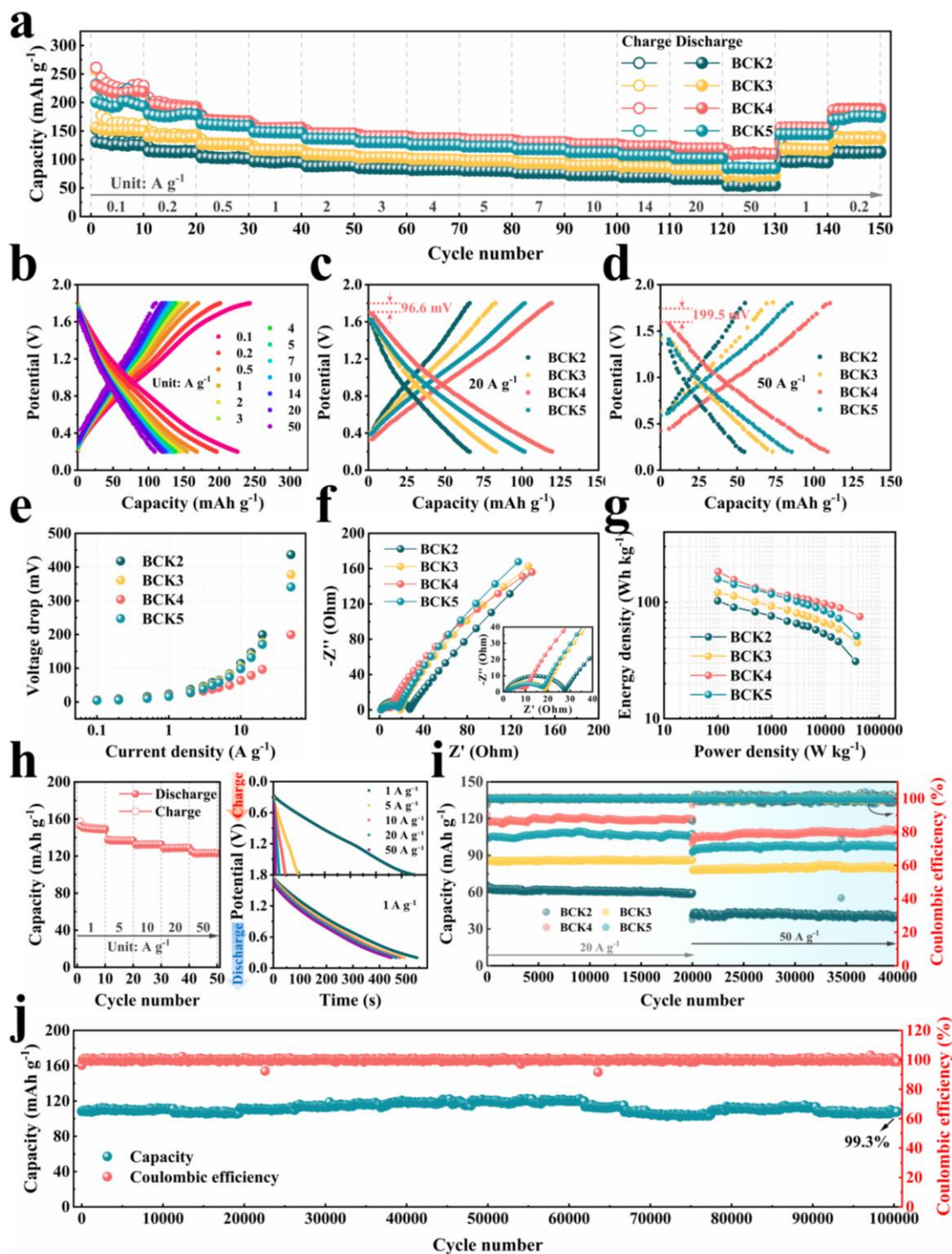


图 2-8. 水系纽扣式锌离子混合超级电容器 (ZIHSC) 的电化学性能。(a) 在 0.1 至 50 A g⁻¹ 电流密度范围内的倍率性能, (b) Zn//BCK4 在不同电流密度下的恒流充放电 (GCD) 曲线, (c) 在 20 A g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线, (d) 在 50 A g⁻¹ 电流密度下的 GCD 曲线, (e) 从 0.1 至 50 A g⁻¹ 电流密度下的电压降, (f) 奈奎斯特图 (Nyquist plots), (g) 拉贡图 (Ragone plots), (h) 以 1 A g⁻¹ 放电, 不同电流密度充电的放电能力, (i) BCK 基 ZIHSC 在前 20,000 次循环中以 20 A g⁻¹, 然后在接下来的 20,000 次循环中以 50 A g⁻¹ 的循

环稳定性和库仑效率, (j) Zn//BCK4 在高电流密度 50 A g^{-1} 下的循环稳定性和库仑效率。

Fig. 2-8. Electrochemical performances of aqueous coin-type ZIHSC devices. (a) Rate performances at a current density range from 0.1 to 50 A g^{-1} , (b) GCD curves of Zn//BCK4 at different current densities, (c) GCD curves at 20 A g^{-1} , (d) GCD curves at 50 A g^{-1} , (e) Voltage drops from 0.1 to 50 A g^{-1} , (f) Nyquist plots, (g) Ragone plots, (h) Discharge Capability at 1 A g^{-1} by charging at different current densities, (i) Cycling stability and Coulombic efficiency of BCKs-based ZIHSCs at 20 A g^{-1} in the first 20,000 cycles and then at 50 A g^{-1} in the next 20,000 cycles, (j) Cycling stability and Coulombic efficiency of Zn//BCK4 at a high current density of 50 A g^{-1} .

图 2-8 (g) 所示, Zn//BCK4 兼具高功率密度和高能量密度, 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下, 功率密度是 99.7 W kg^{-1} , 最大的能量密度是 179.6 Wh kg^{-1} , 在 50 A g^{-1} 电流密度下, 功率密度是 43.8 kW kg^{-1} , 最大的能量密度是 75.3 Wh kg^{-1} , 这些数据超过许多已报道的不同类型的碳材料 (表 2-2)。图 2-8 (h) 所示, Zn//BCK4 表现出优异的快充性能, 在 1 、 5 、 10 、 20 、 50 A g^{-1} 电流密度下充电, 在 1 A g^{-1} 电流密度下放电, 可以观察到不同电流密度下均呈现出充放电过程容量稳定且库伦效率高, 充分证明了材料优异的电荷传输能力和结构稳定性。Zn//BCK4 还表现出优秀的循环稳定性, 经过 20,000 次 20 A g^{-1} 电流密度下充放电循环和 20,000 次 50 A g^{-1} 电流密度下充放电循环后, 比容量为 119.3 mAh g^{-1} 和 112.3 mAh g^{-1} , 库伦效率接近 100% (图 2-8 i)。100,000 次 50 A g^{-1} 电流密度下充放电循环后, 比容量为 101.7 mAh g^{-1} , 保持了初始容量的 99.3% , 库伦效率接近 100% (图 2-8 j)。

与已发表的不同碳阴极组装的水系 ZIHSC 器件相比较, 本章中的碳材料具有一定的优势 (表 2-2), 基于 MCHS 的水系器件 (139.8 mAh^{-1} , 129.3 Wh kg^{-1}), N-OPCNF (101 mAh^{-1} , 98.28 Wh kg^{-1}), SN-PCNTS (120.3 mAh^{-1} , 95.9 Wh kg^{-1}), PCNs-2 (149 mAh^{-1} , 60 Wh kg^{-1}), PCNF-4 (177.7 mAh^{-1} , 142 Wh kg^{-1}), MLCN2 (128.7 mAh^{-1} , 102.1 Wh kg^{-1}), NSPC (136.3 mAh^{-1} , 122.6 Wh kg^{-1}), N,O-HPC (138.5 mAh^{-1} , 110 Wh kg^{-1}), BN-C (152.4 mAh^{-1} , 105.1 Wh kg^{-1}), OPC (132.7 mAh^{-1} , 82.36 Wh kg^{-1}), AC (121 mAh^{-1} , 84 Wh kg^{-1}), P&B-AC (169.4 mAh^{-1} , 169.4 Wh kg^{-1}), AC-PHC (146.4 mAh^{-1} , 117 Wh kg^{-1}), HPC-600 (169.4 mAh^{-1} , 75.8 Wh kg^{-1})。

表 2-2 不同碳阴极组装的水系 ZIHSC 的电化学性能比较

Tab. 2-2 Comparison of Electrochemical Properties of Water based ZIHSCs Assembled with Different Carbon Cathodes

材料名称	电解质溶液	电流密度 (A g ⁻¹)	比容量 (mAh ⁻¹)	能量密度 (Wh kg ⁻¹)	功率密度 (W kg ⁻¹)	Ref.
MCHS	2 M ZnSO ₄	0.5	139.8	129.3	226.4	[95]
N-OPCNF	1 M ZnSO ₄	0.5	101	98.28	72.27	[96]
SN-PCNTS	2 M ZnSO ₄	0.5	120.3	95.9	125	[97]
PCNs-2	1 M ZnSO ₄	0.2	149	60	15.976	[98]
PCNF-4	1 M ZnSO ₄	0.5	177.7	142.2	15390	[99]
MLCN2	1 M ZnSO ₄	0.1	128.7	102.1	16.9	[100]
NSPC _k	1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.1	136.3	122.6	58.3	[101]
N,O-HPC	2 M ZnSO ₄	0.5	138.5	110	499	[102]
BN-C	3 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.1	152.4	105.1	30500	[103]
OPC	ZnSO ₄	0.2	132.7	82.36	3760	[104]
AC	2 M ZnSO ₄	0.1	121	84	69	[5]
P&B-AC	2 M ZnSO ₄	0.5	169.4	169.4	500	[105]
AC-PHC	1 M ZnSO ₄	0.1	146.4	117	160	[38]
HPC-600	1 M Zn(CF ₃ SO ₃) ₂	0.5	169.4	75.8	16100	[106]
BCK4	2 M ZnSO ₄	0.1	225.3	179.6	99.7	This work

图 2-9 (a) 为 Zn//BCK4 扣式器件在不同扫描速率下的 CV 曲线, 呈现出类矩形。揭示了 Zn^{2+} 存储机制包括对应于碳阴极的快速离子吸/脱附的双层电容和对应于 Zn 阳极的可逆 Zn^{2+} 沉积/剥离的赝电容, 并且 CV 曲线即使在 700 mV s^{-1} 的高扫描速率下也没有表现出明显的畸变, 这表明其具有快速的电动力学和快速的电子/离子传输速率。为了详细分析 BCK4 组建的 ZIHSC 器件的电荷存储机制, 可以通过电流密度 (i) 和扫描速率 (v) 之间的等式进行全面的分析:

$$i = av^b \quad (2-5)$$

如图 2-9 (b) 所示, BCK 碳电极的氧化和还原峰 b 值分别为 0.879 和 0.943 说明 Zn//BCK4 由电容和扩散过程共同控制, 并且是由电容控制主导的可以通过以下等式对电容/扩散贡献比进行定量分析:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (2-6)$$

其中, $k_1 v$ 和 $k_2 v^{1/2}$ 分别代表电容控制和扩散控制过程。根据图 2-9 (e), 电容行为在 33 mV s^{-1} 下操纵总电荷存储的 60%。随着扫描速率从 3 mV s^{-1} 增加到 50 mV s^{-1} , 电容贡献从 71 % 增加到 91 % (图 2-9 f), 这也证明了基于 BCK4 的阴极在电荷存储过程期间的电容控制行为和快速电动力学。

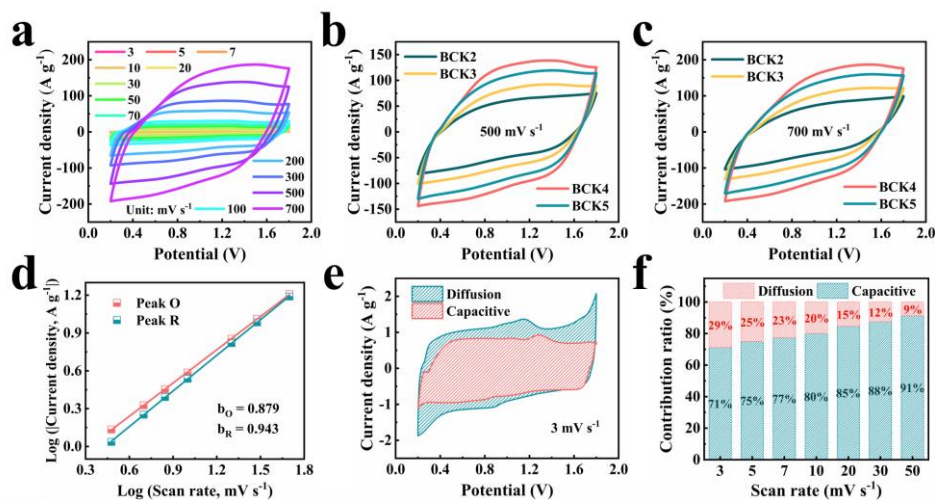


图 2-9 (a) Zn//BCK4 的 CV 曲线, (b) 在 500 mV s^{-1} 扫速下的 CV 曲线, (c) 在 700 mV s^{-1} 扫速下的 CV 曲线, (d) $\log i$ 与 $\log v$ 的拟合图, (e) 在 3 mV s^{-1} 扫速下的扩散和电容贡献, (f) 从 3 到 50 mV s^{-1} 不同扫速下的归一化容量贡献

Fig. 2-9. (a) CV curves of Zn//BCK4, (b) CV curves at 500 mV s^{-1} , (c) CV curves at 700 mV s^{-1} , (d) The fitting plot of $\log i$ vs $\log v$, (e) Diffusion and capacitive contribution at a scan rate of 3 mV s^{-1} , (f) Normalized capacity contributions at different scan rates from 3 to 50 mV s^{-1}

2.3.3 准固态 ZIHSC 电化学性能分析

基于扣式 Zn//BCK4 器件优异的电化学性能, 进一步研究其在可穿戴储能设备上应用, 按图 2-11 (a) 构建了准固态 Zn//BCK4 器件并对其电化学性能进行了全面测试。图 2-11 (b) 是准固态 Zn//BCK4 在不同扫描速率下由图 2-11 (c) 可以看出准固态 Zn//BCK4 的 CV 曲线特征与扣式器件相似, 但其形状发生了明显的形变, 说明凝胶电解质的使用未改变充放电过程电化学反应的机理, 但其较低的导电性减缓了电荷转移, 进而造成 CV 曲线扭曲及面积减小。图 2-10 (b-d) 的分析方法和前面扣式器件相同, 随着扫描速率从 3 mV s^{-1} 增加到 50 mV s^{-1} , 电容贡献从 58 % 增加到 88 %。

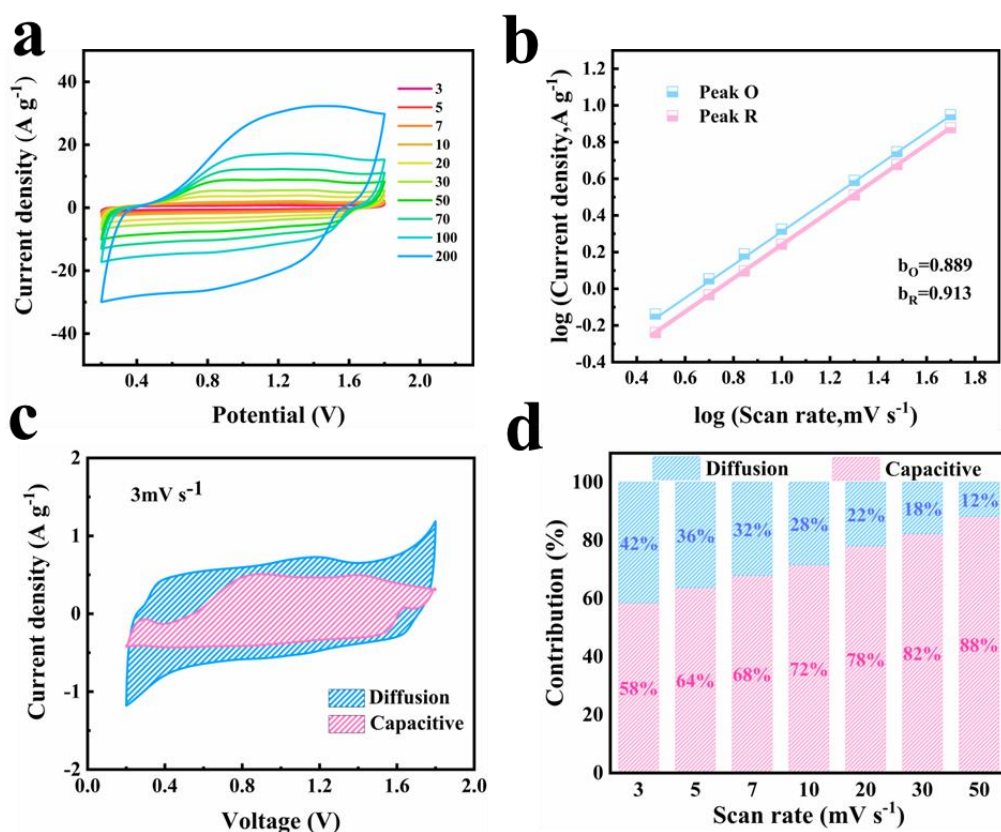


图 2-10 准固态 Zn//BCK4 在扫描速率 3-200 mV s^{-1} 的 CV 曲线, (b) 峰电流与扫描速率关系 (c) 在 3 mV s^{-1} 下的电容关系, (d) 电容贡献与扩散控制在不同扫描速率下的占比示意图

Fig. 2-10 Electrochemical kinetics study of BCK4-based quasi-solid ZIHSC device. (a) CV curves at a scan rate range from 3 to 50 mV s^{-1} (b) Fitting plots of $\log i$ vs. $\log v$ from Peak O and Peak R of CV curves at a scan rate range from 3 to 50 mV s^{-1} , (c) Diffusion and capacitive contributions at a scan rate of 3 mV s^{-1} and (d) Capacitive and diffusion contributions at different scan rates

从图 2-11 (b) 倍率性能和图 2-11 (c) GCD 曲线可以发现准固态 ZIHSC 存储容量整体上存在较大的衰减, 与前面 CV 曲线面积减小相互印证。尽管如此, 准固态 Zn/BCK4 在充放电过程中仍保持较高的库伦效率, 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量仍具有 137.3 mAh g^{-1} , 即使电流密度扩大 200 倍至 20 A g^{-1} , 比容量仍具有 50.1 mAh g^{-1} 。当电流密度相继重回 1 A g^{-1} 及 0.2 A g^{-1} 时, 比容量分别为 80.3 mAh g^{-1} 及 101.6 mAh g^{-1} , 基本接近其初始值 77.9 mAh g^{-1} 及 104.7 mAh g^{-1} , 再次证明 BCK4 具有突出的电化学稳定性及可逆性。由图 2-11 (d) 所示, 准固态 Zn/BCK4 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下, 功率密度是 99.5 W kg^{-1} , 最大的能量密度是 115.1 Wh kg^{-1} , 在 20 A g^{-1} 电流密度下, 功率密度是 15.4 kW kg^{-1} , 最大的能量密度是 30.6 Wh kg^{-1} , 该性能指标显著优于多数文献报道的碳基水系扣式 ZIHSC 装置。柔韧性作为可穿戴器件的重要指标, 为此利用循环伏安法在 10 mV s^{-1} 扫描速率下比较了不同弯曲角度下 (0° 、 45° 、 90° 、 135° 、 180°) CV 曲线。由图 2-11 (e) 可以看出, 不同弯曲角度下 CV 曲线基本保持一致。

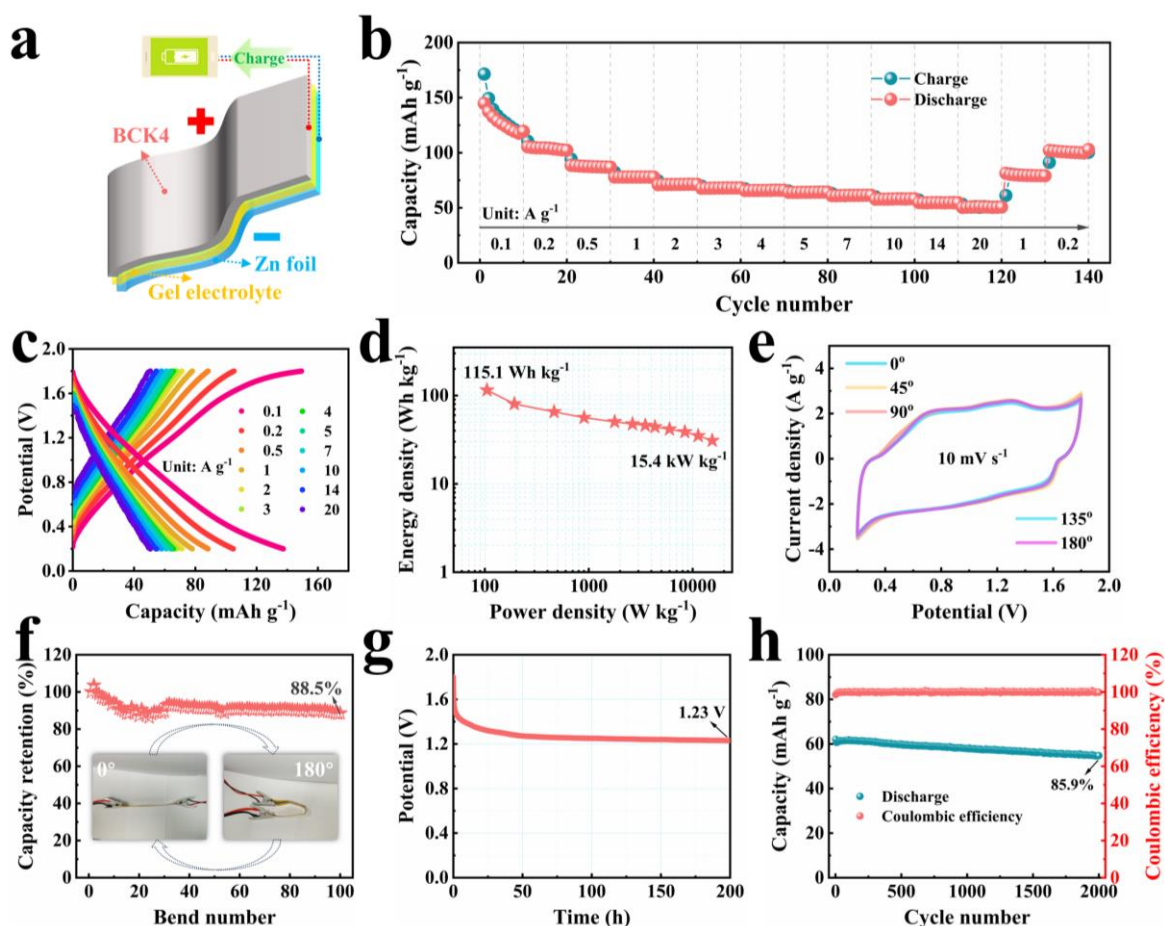


图 2-11 由 BCK4 构建的准固态锌离子混合超级电容器 (ZIHSC) 的电化学性能。(a) 准

固态 ZIHSC 设备的示意图配置, (b) 倍率性能, (c) 不同电流密度下的恒流充放电 (GCD) 曲线, (d) 拉贡图, (e) 从 0 到 180°不同弯曲角度下的 CV 曲线, (f) 在 5 A g⁻¹ 电流密度下, 从 0°到 180°重复弯曲后的容量保持率, (g) 自放电 200 小时后的漏电流曲线, (h) 在 5 A g⁻¹ 电流密度下的循环稳定性和库仑效率

Fig. 2-11 Electrochemical performances of BCK4-constructed quasi-solid ZIHSC device. (a) Schematic configuration of the quasi-solid ZIHSC device, (b) Rate performance, (c) GCD curves at different current densities, (d) Ragone plot, (e) CV curves with different bending angles from 0 to 180°, (f) Capacity retention after repeated bending from 0. to 180° at 5 A g⁻¹, (g) Leakage current curve after self-discharging for 200 h, (h) Cycling stability and Coulombic efficiency at 5 A g⁻¹.

在实际应用中, 通过恒电流充放电法在 5 A g⁻¹ 电流密度下测试了往复从 0°弯曲到 180°的折叠稳定性, 结果见图 2-11 (f)。经过 100 次连续弯折, 容量保持率依旧有 88.5%。这些结果均说明准固态 Zn//BCK4 具有良好的电化学稳定性及机械柔韧性, 可以承受不同程度的形变。将准固态 Zn//BCK4 充电至 1.8 V 后, 测试其自放电行为, 由图 2-11 (g) 可以发现, 电压在前 5 小时快速下降, 随后电压下降速度明显减慢, 趋于稳定, 200 小时后, 电压保持在 1.23 V, 表现出 68.3 % 的电压保持率和 2.85 mV h⁻¹ 的自放电速率。更重要的是, 如图 2-11 (h) 所示, 在 10 A g⁻¹ 电流密度下经过 2,000 次充放电循环后, 容量保持率仍具有 85.9 % 且库伦效率接近 100%, 展现了出色的循环稳定性, 证明基于 BCK4 的碳阴极由于其优秀的结构稳定性以及快速反应动力学。

2.3.4 软包 ZIHSC 电化学性能分析

如图 2-12 (a) 所示, 软包 Zn//BCK4 器件的 CV 曲线特征与扣式器件相似。从图 2-12 (b) 倍率性能和图 2-12 (c) GCD 曲线可以发现软包 ZIHSC 存储容量整体上存在一定程度上的下降。但是软包 Zn//BCK4 在充放电过程中仍可以保持较高的库伦效率, 在 0.1 A g⁻¹ 电流密度下比容量下比容量达到 139.4 mAh g⁻¹, 即使电流密度扩大 50 倍至 5 A g⁻¹, 比容量仍具有 69.0 mAh g⁻¹, 容量保持率达到 49.5 %。然后当电流密度一次重回到 1 A g⁻¹ 和 0.2 A g⁻¹ 时, 比容量分别为 95.7 mAh g⁻¹ 和 117.5 mAh g⁻¹, 与初始值 94.3 mAh g⁻¹ 和 127.8 mAh g⁻¹ 十分接近。如图 2-12 (d) 所示, 软包 Zn//BCK4 器件在 0.1 A g⁻¹ 电流密度下, 能量密度达到 110.1 Wh kg⁻¹ 并具有 98.7 W kg⁻¹ 的功率输出, 当电流密度增至 5 A g⁻¹ 时, 能量密

度依然具有 45.0 Wh kg^{-1} 同时功率密度可达 4.1 kW kg^{-1} 。在实际应用中，三个软包 Zn//BCK4 串联可以实现手机充电，如图 2-12 (e) 所示。

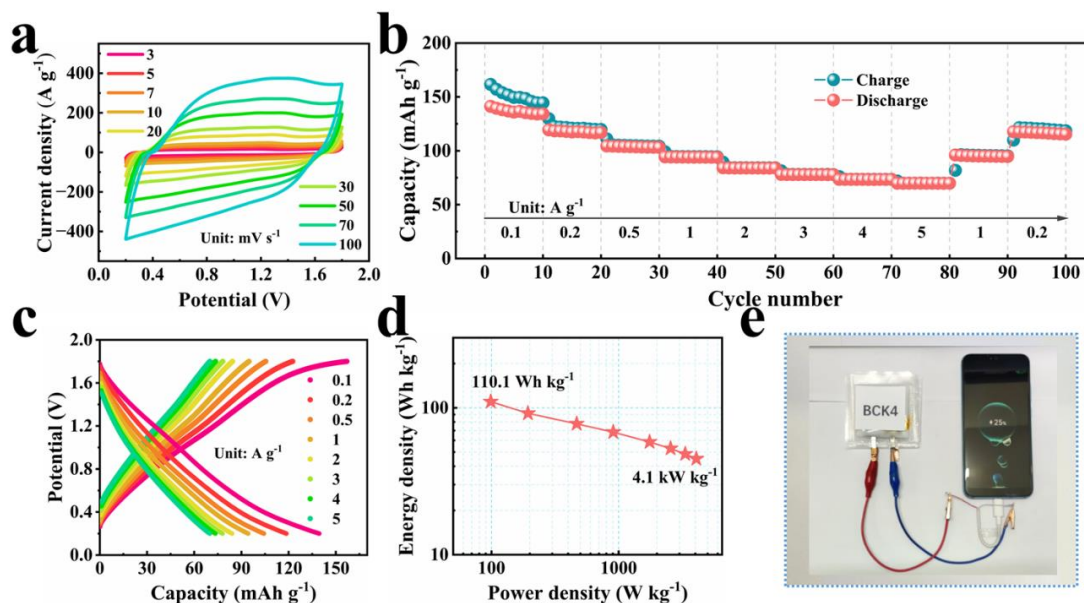


图 2-12 基于 BCK4 阴极的水性软包装 ZIHSC 装置的电化学性能：(a) 扫描速率范围为 3 至 100 mV s^{-1} 时的 CV 曲线，(b) 电流密度范围为 0.1 至 5 A g^{-1} 时的速率性能，(c) 不同密度下的 GCD 曲线，(d) Ragone 图，(e) 三个软包 Zn//BCK4 串联成功为手机充电

Fig. 2-12 Electrochemical performances of aqueous soft-pack ZIHSC device based on BCK4 cathode: (a) CV curves at a scan rate range from 3 to 100 mV s^{-1} , (b) Rate performances at a current density range from 0.1 to 5 A g^{-1} , (c) GCD curves at different densities, (d) Ragone plot, (e) Photograph of a phone powered by three device.

2.4 本章小结

本章以烟煤作为碳前驱体，通过一步 KOH 活化法构建 N/O 自掺杂的 3D 奶酪状分级多孔碳 BCK4，实现了分级孔道发达、石墨化微晶丰富等特点，其比表面积和孔容分别高达 $2049.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $1.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ，同时表现出优异的亲水性。优异的孔隙结构不仅能够有效缩短离子传输路径，加快电化学动力学，同时提供更多的活性位点，加大电荷存储容量。组装成扣式 ZIHSC 器件后，在 0.1 A g^{-1} 电流密度下，ZN//BCK4 表现出 225.3 mAh g^{-1} 的超高比容量，在电流密度扩大 500 倍后，其比容量仍保持 107.5 mAh g^{-1} 。不仅如此，其功率密度可以达到 99.7 W kg^{-1} ，最大的能量密度则为 179.6 Wh kg^{-1} ，并且经过 100,000 次 50 A g^{-1} 电流密

度的充放电循环后，容量保持率仍有 99.3 %。准固态 Zn//BCK4 同样表现出优秀的电化学性能，在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量仍具有 137.3 mAh g^{-1} ，在充放电过程中仍保持较高的库伦效率，功率密度是 99.5 W kg^{-1} ，最大的能量密度是 115.1 Wh kg^{-1} ，同时表现出优秀的机械柔韧性。软包 Zn//BCK4 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量下比容量达到 139.4 mAh g^{-1} ，即使电流密度扩大 50 倍，比容量仍具有 69.0 mAh g^{-1} 。这些结果证明了煤基多孔碳用于水系 ZIHSC 碳阴极的材料的可能性，同时为实现煤炭的清洁高附加值利用提供了一定的技术支持。

第3章 芦苇花为碳源构建分级多孔碳用于水系锌离子混合超级电容器

3.1 引言

随着全球对清洁能源和可再生能源需求的不断增加,以及传统化石能源的逐渐枯竭和环境污染问题的日益严重,人们对高性能可再生的能源存储器件需求的不断增长^[107]。锂离子电池通常具有高能量密度但功率密度较低且循环稳定性较差^[4],但地球上锂资源的稀缺性及其在全球范围内的分布不均衡,阻碍了未来锂离子电池更广泛的应用^[108-110]。超级电容器因其超高功率密度、快速充放电速率、长寿命和高安全性受到广泛关注,但是低能量密度难以满足电子产品的要求^[8, 111-115]。水系锌离子混合超级电容器(ZIHSCs)实现高能量密度和功率密度的完美结合,无缝弥补了电池和超级电容器之间的差距^[116, 117]。锌作为负极材料具有极高的理论容量(823 mAh g⁻¹)、良好的导电性和低氧化还原电位(-0.76 V vs.标准氢电极)、丰富的储量、低毒性和安全性等优势^[107, 118]。金属锌作为多价阳离子^[119-121](如 Zn²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺和 Al³⁺等)与一价阳离子^[122-126](如 Li⁺、Na⁺和 K⁺)混合超级电容器的负极材料相比,避免使用化学活泼性金属和易燃有机溶剂,保证了安全^[127]。多价阳离子储能器件的负极材料,在电荷的快速存储和转移方面与单价阳离子的负极材料相比拥有更大的优势,电荷存储转移能力增强,显著提高储能器件的功率和能量密度^[83]。ZIHSCs同时具有低成本和高安全性,成为未来大型设备和便携式电子设备最可行的选择之一^[32, 128]。

本章中以芦苇花为碳前驱体,通过简单方法制备出具有高比表面积 of N/O 共掺杂的分级多孔碳材料。氨水溶胀可破坏其结构,活化时间 KOH 刻蚀碳骨架形成丰富孔道结构,同时 NH₃ 气体逸出形成孔隙。最终产物 RFCN20 兼具高比表面积和 N/O 共掺杂特性,实现了电荷存储容量与离子传输效率的协同提升,将生物质碳材料转化为先进碳基储能材料提供了新的设计思路。

3.2 实验部分

3.2.1 主要原料和试剂

表 3-1 设备和仪器一览表

Tab.3-1 List of Equipment and Instruments

试剂名称	级别	生产厂家
氨水	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钾	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
七水合硫酸锌	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙炔黑	分析纯	太原力之源有限公司
PTFE 乳液	60wt%	太原力之源有限公司
明胶	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
铝箔	-	-

3.2.2 主要仪器和设备

表 3-2 药品与试剂

Tab.3-2 Chemicals and reagents

试剂名称	级别	生产厂家
电子分析天平	HZK-FA110	华嘉(福建)电子科技有限公司
马弗炉	HXL-1200	上海翰军实验设备有限公司
管式炉	608-12	上海马弗炉科技仪器有限公司
水浴锅	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
循环式真空水泵	SHB-III	长沙明杰仪器有限公司
鼓风干燥机	XMTA-600	余姚市科技仪表有限公司
电化学工作站	CHI-660E	上海辰华仪器有限公司
蓝电电池测试系统	CT3002A	武汉市蓝电电子股份有限公司
辊压机	MSK-HRP-MR100A	合肥科晶材料技术有限公司
压样机	ZHY-401B	北京众合创业科技发展有限责任公司

3.2.3 多孔碳材料的制备

将芦苇花破碎后，按照 10 g 芦苇花，100 ml 15%氨水，以及 2 g KOH 于锥形瓶中混合均匀后，置于摇床 60°C，摇晃 12 h 充分混合。然后将其于 105°C 干燥 12 h，后置于管式炉中，在 N₂ 气氛保护下以 2°C min⁻¹ 升温速率加热至 700°C，活化 2 h，自然冷却至室温。活化后的样品先后用 2 M HCL 和去离子水洗涤至中性，而后置于烘箱 105°C 下烘干 12 h，即获得了芦苇花衍生碳（RFCN20）。为了方便比较，将芦苇花原材料只加 KOH 与只加 15%氨水，后续处理步骤相同作为对照组，分别命名为 RFC20 和 RFCN。

3.2.4 电极片制备

将合成的芦苇花衍生多孔碳与聚四氟乙烯、乙炔黑按 8:1:1 的质量比混合，随后滴入适量去离子水，搅拌均匀至橡皮泥状态，置于电热板上于 50°C 下反复擀压成薄膜状，于 80°C 干燥 12 h 后分别裁剪成圆形（直径为 12 mm）、矩形（1 cm×3 cm）和方形（2.5 cm×2.5 cm）电极片（活性物质的负载量约为 1.0 mg cm⁻²），最后压于集流体石墨纸，即完成了电极片的制备。

3.2.5 ZIHSCs 组装

（1）扣式 ZIHSC 组装：直接采用商用 Zn 箔（厚度 80 um，直径 16 mm）为阳极，使用前用细砂纸打磨以除去表层氧化膜，以制备的圆形煤基多孔碳电极片为阴极，中性 2 mol L⁻¹ ZnSO₄ 水溶液为电解质，Whatman 玻璃纤维滤纸为隔膜，最后采用 CR2032 型不锈钢电池壳，按照阴极壳、不锈钢垫片、阴极极片、隔膜、阳极片、不锈钢垫片、弹簧片、阳极壳顺序进行组装并封装。

（2）准固态 ZIHSC 组装：以打磨后的 Zn 箔为阳极，明胶@ZnSO₄ 为凝胶电解质，制备的矩形煤基多孔碳电极片为阴极，按照三明治结构组装并用聚酰亚胺胶带封装以提高其使用寿命。其中，凝胶电解质的制备过程为将 1.5 g 明胶与 6 mL ZnSO₄ 水溶液（1 mol L⁻¹）混合后，于水浴锅中 65°C 搅拌 1.5 h，得到的透明混合物放入自制模具中室温下静止 4h，后裁剪至合适的形状。

（3）软包 ZIHSC 组装：以细砂纸打磨除去表层氧化膜的 Zn 箔（3 cm×3 cm）为阳极，以 Whatman 玻璃纤维滤纸为隔膜，以制备的方形芦苇花衍生多孔

碳电极片 (2.5 cm×2.5 cm) 为阴极, 依次堆叠在一起, 裹上两层 PP 隔膜, 使用聚酰亚胺胶带缠绕固定, 置于 PET/PE 复合膜为材料的软包电池外壳中, 加入中性 2 mol L⁻¹ ZnSO₄ 水溶液电解质充分润湿隔膜后封装。

3.2.6 表征仪器及方法

利用日本日立公司的 TM 3000 型扫描电子显微镜 (SEM) 和美国 FEI 公司 Tecnai-G2-F30 型透射电子显微镜 (TEM) 对多孔碳的微观形貌结构进行观察。采用美国麦克的 ASAP 2460 型比表面积及孔径分析仪测定多孔碳在-196℃条件下 N₂吸附-脱附等温线, 分别通过 BET 法和 BJ 法计算总比表面积、孔容及孔径分布。采用马尔文帕纳科 Xpert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和英国雷尼绍公司 inVia 型拉曼光谱仪 (Raman) 分析多孔碳的品格结构信息。采用美国赛默飞世尔科技公司的 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析多孔碳的元素组成。采用 SL 250 型接触角测量仪测试多孔碳的润湿性。采用上海辰华 CHI-660E 型电化学工作站进行恒电流充放电曲线 (GCD)、循环伏安曲线 (CV) 和交流阻抗谱 (EIS) 电化学测试。通过武汉蓝电 CT2001A 型电池测试系统进行 ZHSCs 的倍率性能和循环性能测试。

3.2.7 锌离子混合超级电容器的电化学性能测试

本章采用的电化学性能测试主要包括循环伏安法 (CV), 交流阻抗 (EIS), 恒流充放电测试 (GCD), 蓝电测试系统。

(1) 循环伏安法: 电位扫描过程中, 电位变化产生响应电流, 获得响应电流随电位变化的连续曲线。通过对曲线进行分析, 能够得到电极比容量、离子传输速率、表面电极反应等信息。

(2) 交流阻抗谱: 通过交流阻抗谱图曲线的形状, 能够了解到材料阻抗相关信息。扩散系数等多种电化学特性。本章电化学阻抗测试频率范围是 0.1-100 kHz。

(3) 恒流充放电测试: 通过在不同电流密度下进行充放电测试, 根据 GCD 曲线, 通过一下公式可以计算出材料的比容量 (mAh g⁻¹), 能量密度 (Wh kg⁻¹) 和功率密度 (kW kg⁻¹):

$$C_s = I\Delta t / 3.6 \quad (3-1)$$

$$E = V\Delta t / 3.6m \quad (3-2)$$

$$P = 3600E / \Delta t \quad (3-3)$$

其中, I 为充放电电流 (A), Δt 是放电时间 (s), m 是工作电极中活性物质质量 (g), V 是电压窗口 (V), E 是能量密度 (Wh kg^{-1}), P 是功率密度 (W kg^{-1})

比容量保持率是指经过 n 次充放电循环后的比容量与初始比容量的比值, 其中 n 是比容量保持率, C_n 是指经过 n 次充放电循环后的比容量 (mAh^{-1}), C_0 是初始比容量 (mAh g^{-1}), 计算公式如下:

$$\eta = C_n / C_0 \times 100 \quad (3-4)$$

3.3 结果与讨论

3.3.1 材料表征

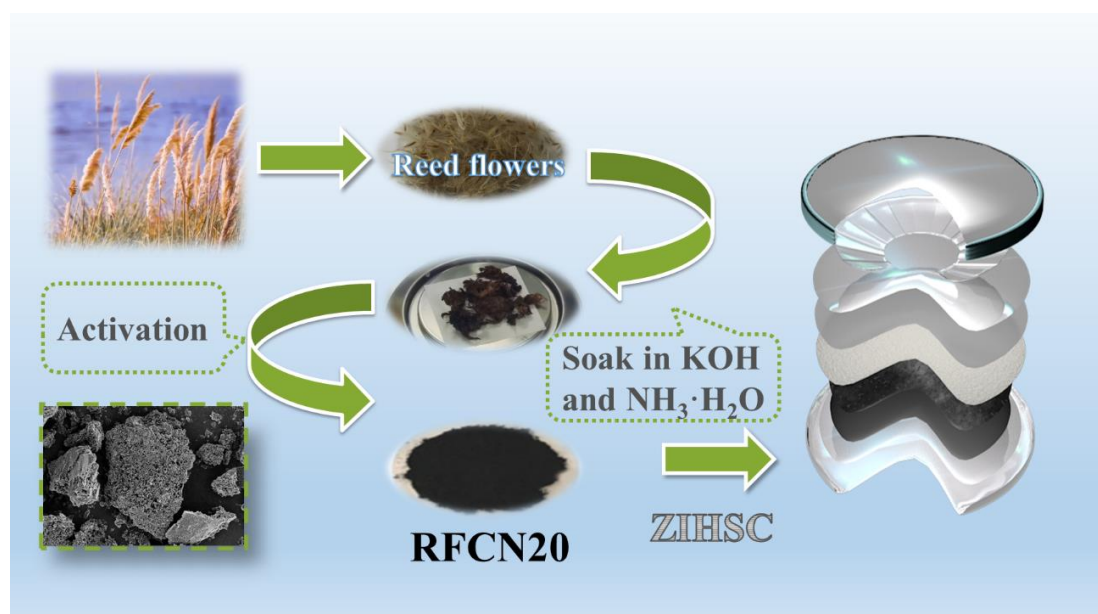


图 3-1 芦苇花为碳源构建分级多孔碳的流程图

Fig.3-1 Flowchart of constructing hierarchical porous carbon using reed flower as a carbon source

利用芦苇花为碳源制备 RFCN20 的流程图如图 3-1 所示, 首先将芦苇花与 KOH/氨水共同浸渍处理, 烘干后在一定温度下活化得到符合预期的分级多孔碳。

(1) 扫描电镜与透射电镜分析

通过扫描电子显微镜 (SEM) 对芦苇花衍生碳材料的微观形貌进行系统表征 (图 3-2), 未加入 KOH/氨水活化剂的 RFC 呈现表面光滑的圆筒状, 与芦苇花

原材料 SEM 图对比后可以发现（图 3-3），碳化过程中没有破坏其天然结构。经氨水活化处理后，碳材料 RFCN 表面出现少量孔结构（图 3-2 d-f），是由于氨水渗透到碳前驱体内部，破坏分子间的氢键或范德华力，导致材料结构膨胀，这种膨胀为后续过程中孔隙的形成提供了空间。图 3-2（g-i）是单一加入 KOH 活化剂的 RFC20 样品，可以观察到碳材料表面出现了许多 3D 孔道结构，这种结构可以显著增大与电解液接触面积，该蚀刻反应有效扩增了材料的孔隙率，不仅为电解液离子传输构建快速扩散通道，同时显著增加了可参与电荷存储的活性位点。这种结构演变源于活化过程中 KOH 与碳的剧烈化学反应，其反应原理如下：

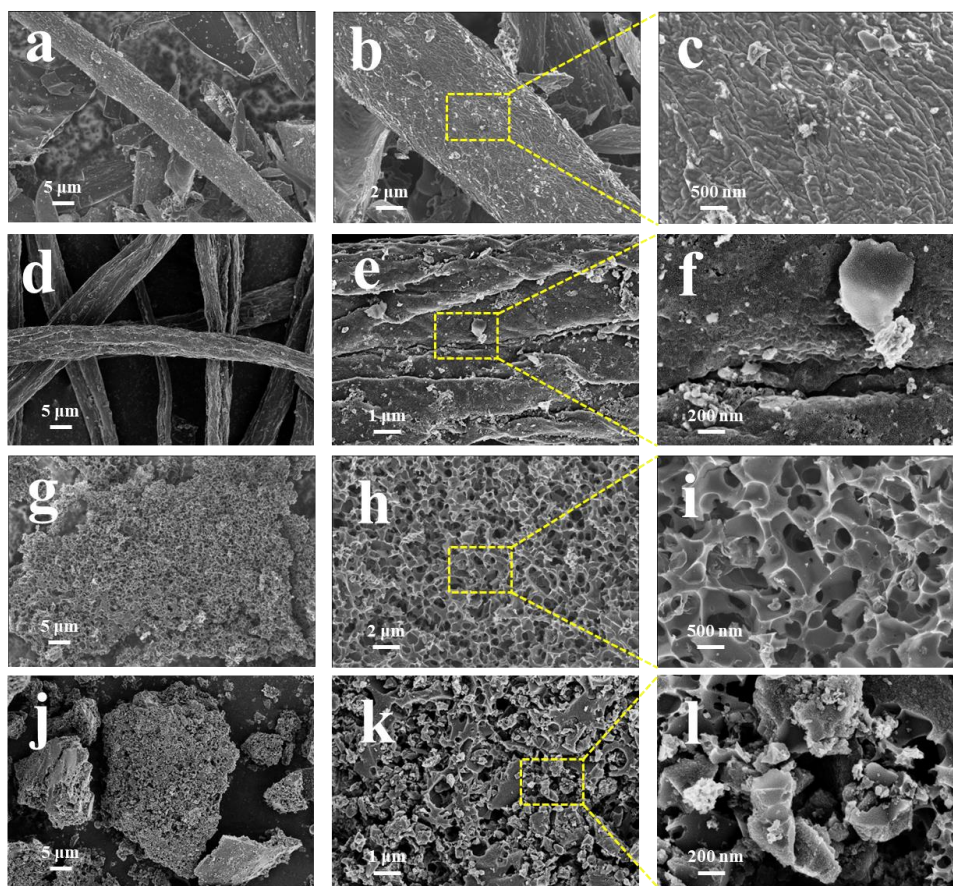
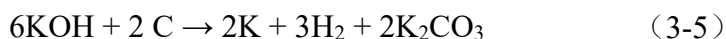


图 3-2 以芦苇花为碳前驱体的多孔碳 SEM 图像：(a-c) RFC，(d-f) RFCN，(g-i) RFC20，(j-l) RFCN20

Fig. 3-2 SEM image of porous carbon using reed flower as carbon precursor: (a-c) RFC, (d-f) RFCN, (g-i) RFC20, (j-l) RFCN20

当活化剂同时加入 KOH 和氨水时，在高温活化过程中，氨水分解生成 NH_3 和水蒸气，这些气体的逸出会在碳基质中留下孔隙（尤其是介孔和大孔），同时氨水可先溶胀前驱体，提高活化剂渗透效率，从而增强 KOH 刻蚀效果（图 3-2j-1）。

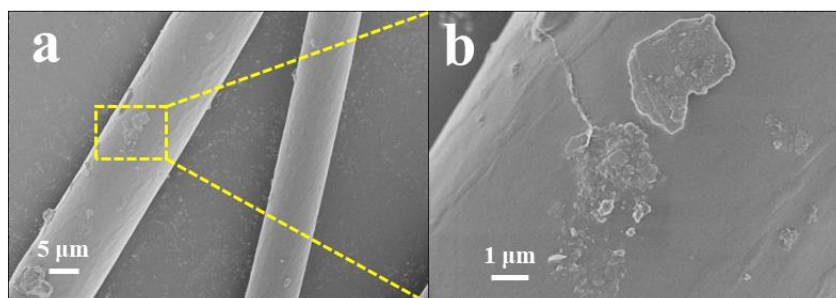


图 3-3 (a-b) 以芦苇花原材料 SEM 图像

Fig. 3-3 (a-b) SEM image of reed flower raw material

针对扫描电子显微镜（SEM）在微孔结构表征中的分辨率限制，本研究进一步采用透射电子显微镜（TEM）对 RFCN20 材料进行精细结构解析。如图 3-4 所示，该材料展现出独特的无定形碳基质与有序石墨微晶共存的复合结构。通过形貌表征发现，KOH/氨水活化体系在碳骨架构建中呈现双功能调控特性：一方面通过高温蚀刻-重组机制构筑三维多孔网络结构，另一方面通过调控 KOH/氨水浓度实现对碳层厚度和石墨微晶取向的精确控制。这种“无定形-微晶”复合结构在电化学性能优化中表现出协同作用，石墨微晶区域有效提升材料整体导电性，而无定形基质中的丰富微孔结构则为电荷存储提供了大量活性位点。结构表征与性能测试的关联分析表明，该特殊构型可显著提升 ZIHSIC 的比容量与能量密度，为开发高性能碳基储能材料提供了新的结构设计思路。

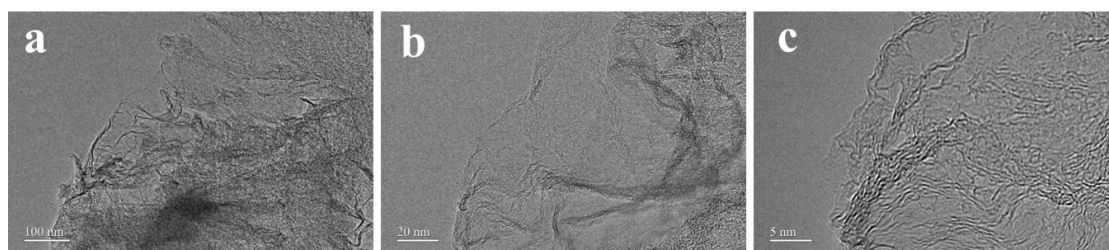


图 3-4 芦苇花衍生多孔碳 RFCN20 的 TEM 图

Fig. 3-4 TEM images of RFCN20 derived from reed flower

(2) 比表面积和孔体积分析

通过 N_2 等温吸附-脱附测试对芦苇花衍生多孔碳材料的孔隙结构进行表征。如表 3-3 所示, 未改性样品 RFC 孔隙可及性低、表面吸附活性受限, 而经 KOH/氨水改性处理的 RFCN20 材料比表面积和总孔容分别提升至 $1541.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 和 $0.82 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 证实 KOH/氨水活化处理对孔隙发育具有显著促进作用, 这与 SEM 观察结果相吻合。图 3-5 (a) 显示 RFCN20 的吸附-脱附等温线呈现典型 I/IV 复合型特征: 在低压区 ($P/P_0 < 0.05$) 出现陡峭吸附阶段, 表明微孔结构的形成; 中介压区 ($0.4 < P/P_0 < 0.9$) 的明显滞回环证实介孔结构的存在; 高压区 ($P/P_0 > 0.9$) 的平缓吸附曲线则反映大孔结构的贡献。该多级孔特征在图 3-5 (b) 孔径分布曲线及 SEM、TEM 显微结构中得到进一步验证。这种层次化孔隙体系与超高比表面积的协同效应, 可显著缩短离子扩散路径、提升电荷传输速率, 同时通过丰富的表面活性位点增强电荷存储能力。

表 3-3 芦苇花衍生多孔碳的隙结构参数

Tab.3-3 Pore structure parameters of reed flower-derived porous carbon

Materials	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{Total}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	$V_{\text{Micro}} (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
RFC	-	-	-	-
RFCN	3.0	23.9	0.004	0.009
RFC20	1,370.7	738.8	0.48	0.14
RFCN20	1,541.3	1,159.3	0.82	0.34

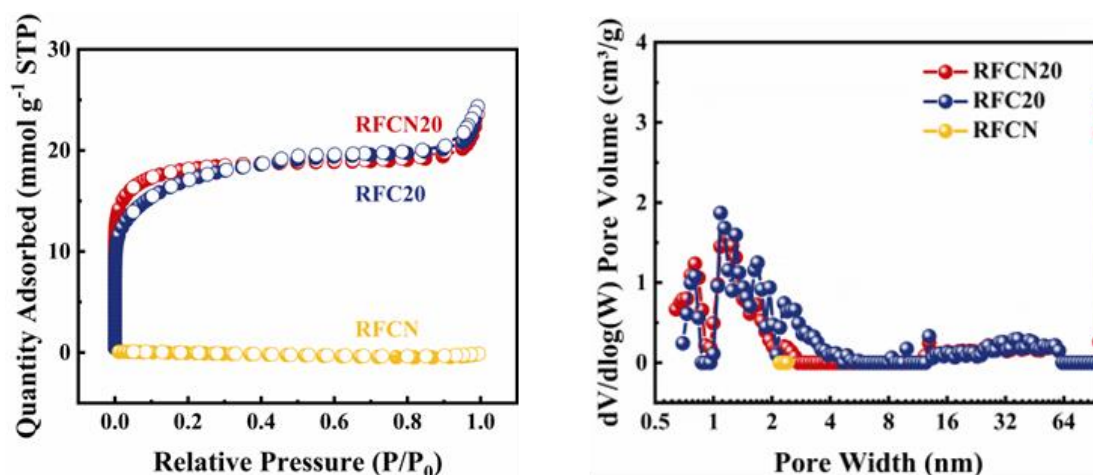


图 3-5 芦苇衍生多孔碳的 N_2 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 3-5 N_2 absorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of reed flower derived porous carbons.

(3) X 射线衍射与拉曼光谱分析

通过 X 射线衍射 (XRD) 和拉曼光谱技术对芦苇花衍生多孔碳的晶格结构进行系统研究。从图 3-6 (a) XRD 谱图可以清楚地观察到两个特征衍射峰, 分别归属于无序状石墨碳的 (002) 和 (100) 晶面。相较于 RFC 和 RFCN 样品, 经 KOH 刻蚀处理的 RFC20 和 RFCN20 显示出显著降低的衍射峰强度, 表明化学刻蚀过程有效减薄了碳材料的层状结构。图 3-6 (b) 给出了芦苇花衍生多孔碳的 Raman 光谱图, 在 $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 和 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 出现了明显 D 峰和 G 峰, 分别对应 sp^3 杂化的无序碳和 sp^2 杂化的石墨化碳^[129-131]。D 峰与 G 峰强度比 (I_D/I_G) 常用于评价碳材料的石墨化程度, 通过计算 I_D/I_G 强度比发现, RFC、RFCN、RFC20 和 RFCN20 的比值依次为 1.17、1.13、1.07 和 1.03, 说明 RFC20 和 RFCN20 具有更高的石墨化程度。这是因为 KOH 优先与高能态的无定形 sp^3 碳发生反应, 通过选择性蚀刻降低其相对含量进而提高了石墨化程度, 该结论与 TEM 分析结果相吻合。

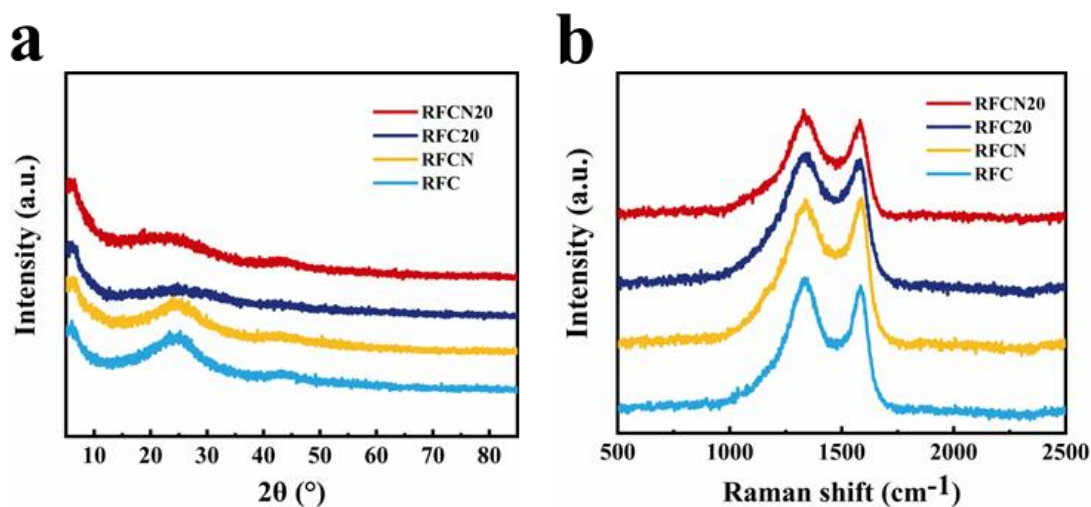


图 3-6 芦苇衍生多孔碳的 (a) XRD 谱图和 (b) Raman 光谱图

Fig. 3-6 (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of reed flower derived porous carbons.

(4) X 射线光电子能谱分析与表面润湿性分析

通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 对芦苇花衍生多孔碳 RFCN20 的表面元素组成及化学状态进行表征。如图 3-7 (a) 所示, XPS 全谱检测到 C、N、O 三种元素的特征信号, 证实了 RFCN20 含有 N、O 两种杂原子, 其含量分别为 1.58 at% 和 19.37 at%。图 3-7 (b) 高分辨 $\text{C}1\text{s}$ 谱可拟合为 sp^2C ($\sim 284.7\text{ eV}$)、 sp^3C

(~285.4 eV)、C-N/C=O (~286.9 eV) 和 $\pi-\pi^*$ (~290.1 eV) 四个峰。由图 3-7 (c) 可知, 高分辨 N1s 拟合谱包含四种含氮物种, 分别归属于 N-6 (吡啶氮, ~397.9 eV)、N-5 (吡咯氮, ~400.1 eV)、N-Q (石墨氮, ~401.0 eV) 和 N-X (氮氧化物, ~403.2 eV), 其中 N-6 的低结合能特征与 N-5 的缺陷结构可贡献赝电容提升电荷存储能力, 而 N-Q 的 sp^2 杂化网络则有利于电子传导, 从而优化电化学反应动力学^[92, 132, 133]。图 3-7 (d) 高分辨 O1s 拟合谱表明存在 C=O (~531.9 eV)、C-OH (~533.5 eV) 和 C=O-O (~536.7 eV) 三种含氧官能团^[134]。这些高电负性杂原子显著增强了材料的表面极性, 使 RFCN20 展现出优异的表面浸润性, 即亲水性。从图 3-8 可以看出, 水滴在对照样品 RFC、RFCN、RFCN20 表面的接触角约为 142.1°、144.9°和 125.2°, 而在 RFCN20 表面的接触角显著减小至约 110.1°, 证明了 RFCN20 的表面润湿性显著改善, 这种特性有利于水系 $ZnSO_4$ 电解液在孔隙内的渗透与吸附, 增加有效电化学反应面积, 进而提升电荷存储密度^[135, 136]。综合表征结果表明, 以芦苇花为前驱体, 通过 KOH/氨水活化法合成芦苇花衍生多孔碳 RFCN20 不仅具有发达的分级多孔结构及大量的石墨化微晶, 通过 N、O 双杂原子掺杂策略, 在优化材料导电性的同时增强了表面润湿性, 协同提升了电荷存储能力和传输效率, 为其优异的电化学性能奠定了基础。

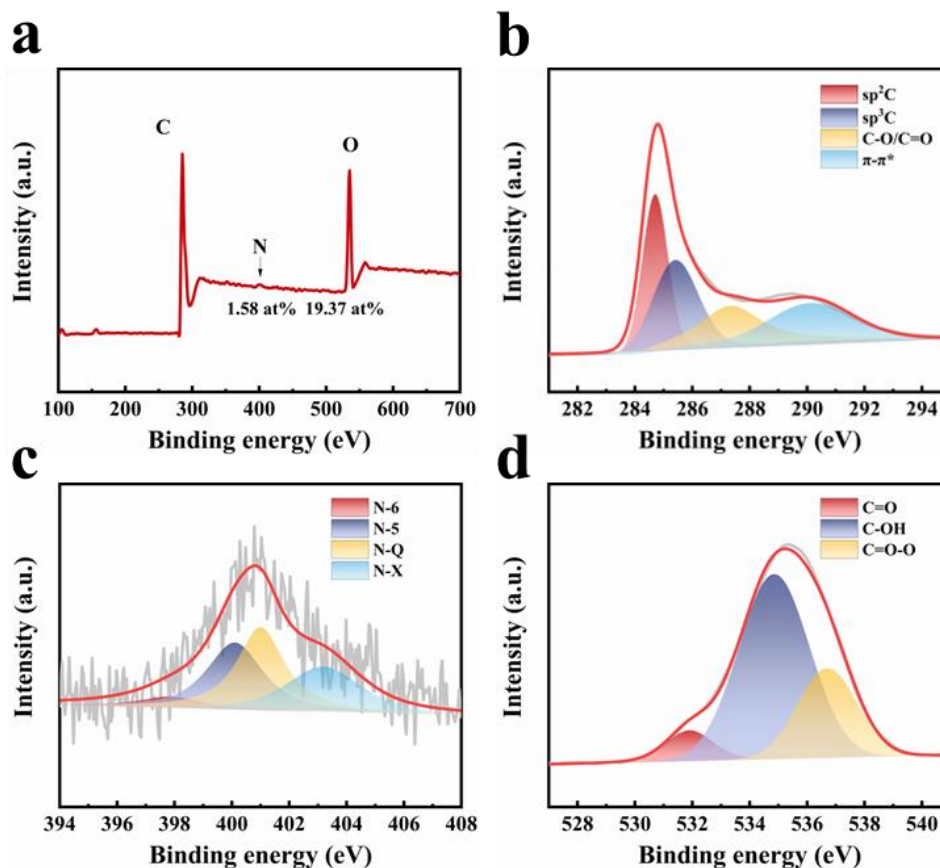


图 3-7 (a) RFCN20 的 XPS 全谱, (b) C1s XPS 高分辨谱图, (c) N1s XPS 高分辨谱图和 (d) O1s XPS 高分辨谱图

Fig. 3-7 (a) XPS survey spectrum, (b) high-resolution C1s spectrum, (c) high-resolution O1s spectrum and (d) high-resolution N1s spectrum of RFCN20.

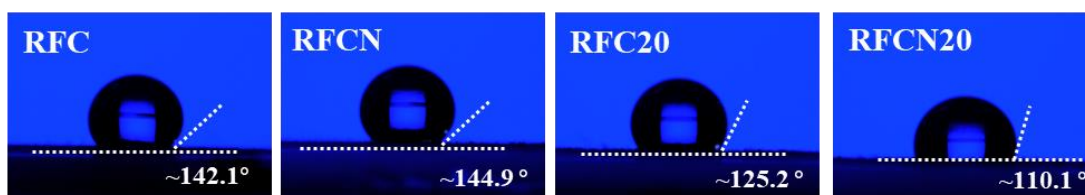


图 3-8 所制备材料的水接触角

Fig. 3-8. Water contact angles of as-fabricated materials.

3.3.2 扣式 ZIHSC 电化学性能分析

通过对 RFCN20 材料的分析, 其具有交联多尺度孔的高表面积分级多孔网络、石墨结构、N/O 共掺杂以及优秀的表面润湿性, 将基于 RFCN20 的阴极和 Zn 箔阳极与作为电解质的 2M ZnSO₄ 水溶液来构建扣式 ZIHSC (Zn//RFCN20)。为了方便比较, 还构建了 Zn//RFC20 和 Zn//RFCN 器件。

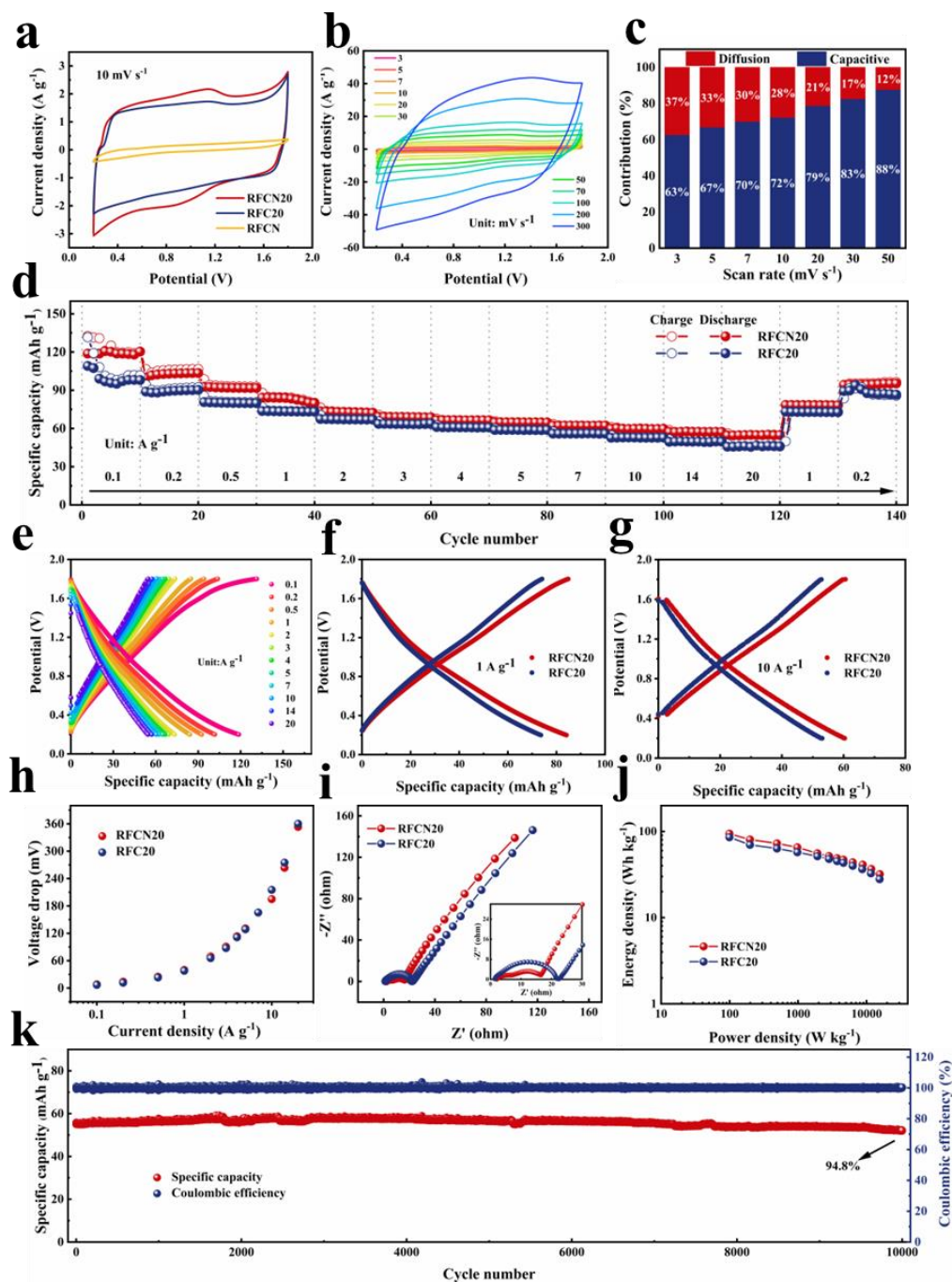


图 3-9 水系纽扣式锌离子混合超级电容器 (ZIHSC) 的电化学性能。(a) 在 10 mV s^{-1} 下的循环伏安曲线, (b) CV 曲线, (c) Zn//RFCN20 器件在不同扫描速率下的电容和扩散贡献, (d) 在 0.1 至 50 A g^{-1} 电流密度范围内的倍率性能, (e) Zn//BCK4 在不同电流密度下的恒流充放电 (GCD) 曲线, (f) 在 1 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线, (g) 在 10 A g^{-1} 电流密度下的 GCD 曲线, (h) 从 0.1 至 20 A g^{-1} 电流密度下的电压降, (i) 奈奎斯特图 (Nyquist plots), (j) 拉贡图 (Ragone plots), (k) Zn//RFCN20 在高电流密度 50 A g^{-1} 下的循环稳定性和库仑效率

Fig. 3-8 Electrochemical performances of aqueous coin-type ZIHSC devices. (a) CV curves at 10 mV s^{-1} , (b) CV curves and (c) capacitive and diffusion contributions of the Zn//NGCA device at different scan rates, (d) rate capacities tested at a current density range from 0.1 to 20 A g^{-1} , (e) GCD curves of the RFCN20-based ZIHSC device at different current densities, (f) GCD curves at 1 A g^{-1} , (g) GCD curves at 10 A g^{-1} , (h) voltage drops from 0.1 to 20 A g^{-1} , (i) Nyquist plots, (j) Ragone plots, (k) cycling stability and coulombic efficiency of Zn//RFCN20 at a high current density of 20 A g^{-1}

图 3-9 (a) 显示了在 10 mV s^{-1} 的扫描速率下的 CV 曲线，其中具有明显的类矩形轮廓。揭示了 ZIHSC 器件的混合电荷存储机制，该机制通过碳阴极的双电层电容(基于阴离子的吸附/脱附)和锌阳极上锌离子的可逆沉积/剥离来实现。Zn//RFCN20 和 Zn//RFC20 的 CV 曲线比 Zn//RFCN 的 CV 曲线有更大的封闭面积，说明器件在 $0.2\text{-}1.8 \text{ V}$ 的电位范围内工作良好 RFCN20 具有较高的比表面积和较好的润湿性。在三种 ZIHSC 装置中，Zn//RFCN20 显示出最大的封闭面积，这意味着最高的储能容量，这是由于具有最高比表面积和微孔体积的分级结构、石墨化结构和优秀润湿性的协同作用。图 3-9 (b) 为 Zn//RFCN20 器件在不同扫描速率下的 CV 曲线，即使在 10 至 300 mV s^{-1} 的扫描速率下也保持类矩形，表明其具有快速电化学反应速率和高电解质/离子转移速率，由于具有交联的微孔/中孔/大孔的分级多孔结构，杂原子掺杂获得优秀的亲水性，从而提升了材料界面可及性。

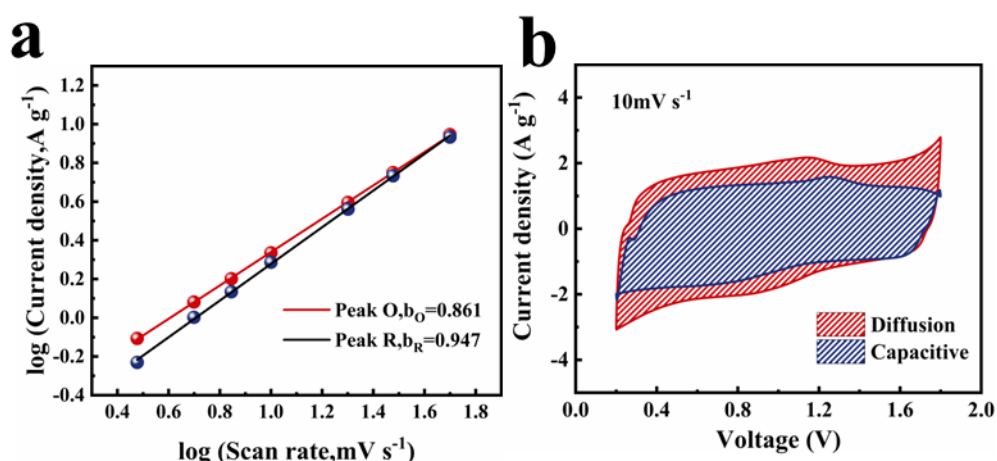


图 3-10 (a) $\log i$ 与 $\log v$ 的拟合图, (b) 在 3 mV s^{-1} 扫速下的扩散和电容贡献

Fig.3-10 (a)The fitting plot of $\log i$ vs $\log v$, (b) Diffusion and capacitive contribution at a scan rate of 10 mV s^{-1}

为了对 Zn//RFCN20 的电荷存储机制进行分析，通过 CV 峰值电流密度 (i) 和扫描速率 (v) 之间的等式进行全面研究：

$$i=av^b \quad (3-5)$$

$$i=k_1v+k_2v^{1/2} \quad (3-6)$$

阳极峰和阴极峰的 b_O 和 b_R 值都在 0.5 到 1 的范围内，这表明了扩散控制和电容控制的结合，并且接近 1 的 b 值表明了阴极中锌离子存储过程中电容控制占主导。

方程 (3-6) 通常被用于量化扩散贡献/电容贡献，其中 k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别代表电容控制和扩散控制。如 3-9 (c) 所示，当扫描速率从 3 mV s^{-1} 增加到 50 mV s^{-1} 时，电容控制从 63 % 升高到 88 %，Zn//RFCN20 的电容贡献率逐渐升高，进一步证明了电荷存储过程中电容控制行为和高扫描速率下的快速电化学动力学。图 3-9 (d) 描绘了 Zn//RFCN20 器件在 0.1 至 50 A g^{-1} 范围内的不同电流密度下的倍率性能，所有测试图像都表现出规则的阶梯型，对于所有 ZIHSC 器件，均观察到稳定的充放电比容量和高库仑效率，同时结合图 3-9 (e) Zn//RFCN20 在不同电流密度下具有良好对称性的 GCD 曲线，均验证了基于 RFCN20 的阴极具有优异的电化学稳定性和可逆性。Zn//RFCN20 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下的比容量为 118.4 mAh g^{-1} ，即使在 200 倍的电流密度 20 A g^{-1} 下仍保持 51.3 mA h g^{-1} （容量保持率为 43.3 %）。而 Zn//RFC20 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下的比容量为 107.6 mAh g^{-1} ，在 20 A g^{-1} 电流密度下保持 45.1 mA h g^{-1} （容量保持率为 41.9 %），与 CV 结果分析一致。从 0.1 A g^{-1} 到 50 A g^{-1} 的 43.3 % 高容量保持率再次证明了快速的电化学动力学和优越的倍率性能。当电流密度从 20 A g^{-1} 依次恢复到 1 A g^{-1} 和 0.2 A g^{-1} 时，Zn//RFCN20 比容量分别为 78.3 mAh g^{-1} 和 94.4 mAh g^{-1} ，与初始容量相比分别保持了 93.1 % 和 92.8 %，充分印证了 RFCN20 电极材料在电化学反应中拥有出色的电化学稳定性及可逆性。如图 3-9 (f-h) 所示，值得注意的是 Zn//RFCN20 和 Zn//RFC20 在 10 A g^{-1} 电流密度下，电压降分别为 194.9 mV 和 215.2 mV ，Zn//RFCN20 拥有更好的电荷转移能力，这得益于其石墨化结构和更强的亲水性。利用电化学阻抗图 (EIS) 对 Zn//RFCN20 和 Zn//RFC20 的电荷转移行为进行分析 (图 3-9 i)，Nyquist 曲线由高频区半圆弧和低频区斜线组成，其中圆弧在实轴上左侧的截距和直径分别表示电极的内部阻抗 (R_s) 和电极材料与

电解液在接触界面的电荷转移电阻 (R_{ct}), Zn//RFC20 和 Zn//RFCN20 其值分别为 $2.09\ \Omega$ 和 $1.41\ \Omega$ 以及 $14.38\ \Omega$ 和 $20.89\ \Omega$, 说明 RFCN20 具有卓越的电子导电性和电荷转移能力。此外, 低频区陡峭斜线表明电解液离子在 RFCN20 电极中扩散速度快。从上述结果可以看出在电化学反应过程中电荷及离子输运在 RFCN20 表面和内部均能够快速完成。得益于 ZIHSCs 较宽的工作电压窗口、出色的比容量及倍率性能, Zn//RFCN20 在 $0.1\ \text{A g}^{-1}$ 电流密度下, 能量密度达到 $94.3\ \text{Wh kg}^{-1}$ 并具有 $99.5\ \text{W kg}^{-1}$ 的功率输出, 当电流密度猛增至 $20\ \text{A g}^{-1}$ 时, 能量密度依然具有 $32\ \text{Wh kg}^{-1}$ 同时功率密度可达 $15.6\ \text{kW kg}^{-1}$ (如图 3-9 j 所示), 这些数据优于许多已报导的 ZIHSCs 电化学性能。由于长期循环稳定性是设计电极材料不可或缺的标准, 因此在 $10\ \text{A g}^{-1}$ 的高电流密度下对 Zn//RFCN20 进行了持续恒电流充放电测试 (图 3-9 k), 经过 10,000 次充放电循环后, Zn//RFCN20 容量保持率仍有 94.8 % 且库伦效率接近 100 %, 表现出优秀的循环稳定性。

3.3.3 准固态 ZIHSC 电化学性能分析

基于扣式 Zn//RFCN20 器件优异的电化学性能, 进一步研究其在便携式和可穿戴储能设备上的应用, 按图 3-11 (a) 构建了准固态 Zn//RFCN20 器件。如图 3-11 (b) 所示, 准固态 Zn//DSMCAK 的 CV 曲线特征与扣式器件相似, 但其形状发生了明显的形变, 说明凝胶电解质的使用未改变充放电过程电化学反应的机理, 但凝胶电解质其较低的导电性减缓了电荷转移, 进而造成 CV 曲线扭曲及面积减小。准固态 Zn//RFCN20 器件与扣式 Zn//RFCN20 器件相比, 在相同的扫描速率下电容贡献小 (图 3-10 c)。从图 3-11 (d) 倍率性能和图 3-11 (e) GCD 曲线可以发现准固态 ZIHSC 存储容量整体上存在一定程度上的下降。尽管如此, 准固态 Zn//RFCN20 在充放电过程中仍可以保持较高的库伦效率, 在 $0.1\ \text{A g}^{-1}$ 电流密度下比容量仍具有 $96.3\ \text{mAh g}^{-1}$, 即使电流密度扩大 50 倍至 $5\ \text{A g}^{-1}$, 比容量仍具有 $42.9\ \text{mAh g}^{-1}$, 容量保持率达到 44.5 %。然后当电流密度一次重回到 $1\ \text{A g}^{-1}$ 和 $0.2\ \text{A g}^{-1}$ 时, 比容量分别为 $55.6\ \text{mAh g}^{-1}$ 和 $75.0\ \text{mAh g}^{-1}$, 与初始值 $52.4\ \text{mAh g}^{-1}$ 和 $74.8\ \text{mAh g}^{-1}$ 十分接近, 证实了 RFCN20 具有出色的电化学稳定性和可逆性。如图 3-11 (f) 所示, 准固态 Zn//RFCN20 器件在 $98.4\ \text{Wh kg}^{-1}$ 功率密度下提供了 $75.8\ \text{W kg}^{-1}$ 能量密度, 在 $14.7\ \text{kWh kg}^{-1}$ 最大功率密度下提供了 $17.2\ \text{W kg}^{-1}$ 能量密度。柔韧性作为可穿戴设备器件的重要指标, 为此利用循环伏安法在 $10\ \text{mV s}^{-1}$

¹扫描速率下比较了不同弯折角度下的 CV 曲线。由图 3-11 (g) 可以看出, 不同弯折角度下 (0° 、 45° 、 90° 、 135° 、 180°) CV 曲线基本保持一致。此外, 通过恒电流充放电法在 5 A g^{-1} 电流密度下测试了经过 100 次连续弯折从 0° 到 180° 的折叠稳定性, 在 180° 弯折状态下, 容量保持率仍有 91.7 % (如图 3-11 h)。这些结果均说明准固态 Zn//RFCN20 具有良好的电化学稳定性及机械柔韧性, 可以承受不同程度的变形。如图 3-11 (i) 所示, 准固态 Zn//RFCN20 的自放电测试曲线, 其中该器件最初充电至 1.8 V, 在 200 h 的自放电测试中保持相对较高的 1.277 V 电压, 电压保持率达到 71 %, 得到 2.6 mV h^{-1} 的非常低的自放电速率。这些电化学性能进一步证实了芦苇花衍生多孔碳是一种有前景的可再生能源储存电极材料。

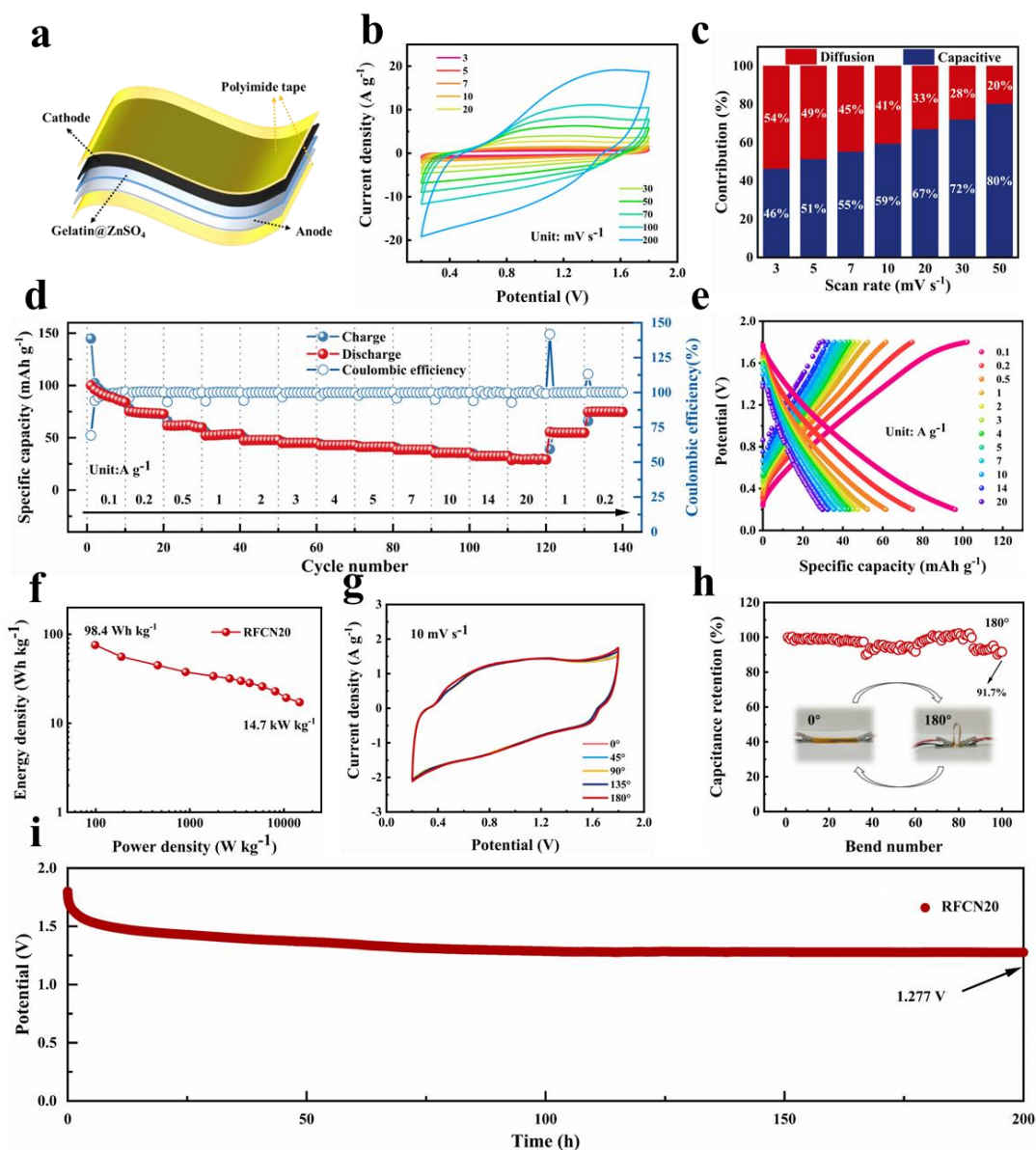


图 3-11 RFCN20 构建的准固态 ZIHSC 器件的电化学性能。(a) 准固态 ZIHSC 器件结构示意图, (b) 不同扫描速率下的 CV 曲线, (c) 3-50 mV s^{-1} 扫描速率范围内的电容贡献与扩散贡献分析, (d) 0.1-20 A g^{-1} 电流密度范围内的倍率性能测试, (e) 不同电流密度下的 GCD 曲线, (f) 能量-功率密度 Ragone 图, (g) 10 mV s^{-1} 扫描速率下不同弯曲角度的 CV 曲线, (h) 5 A g^{-1} 电流密度下 0° - 180° 反复弯曲后的容量保持率, (i) 200 小时自放电后的漏电流曲线。

Fig. 3-11 Electrochemical performances of the RFCN20-constructed quasi-solid ZIHSC device.

(a) Schematic configuration of the quasi-solid ZIHSC device, (b) CV curves at different scan rates, (c) capacitive and diffusion contributions at a scan rate range from 3 to 50 mV s^{-1} , (d) rate capacity tested at a current density range from 0.1 to 20 A g^{-1} , (e) GCD curves at different current densities, (f) Ragone plot, (g) CV curves with different bending angles at 10 mV s^{-1} , (h) capacity retention after repeated bending from 0° to 180° at 5 A g^{-1} , (i) leakage current curve after self-discharging for 200 h.

3.3.4 软包 ZIHSC 电化学性能分析

如图 3-12 (a) 所示, 软包 Zn//RFCN20 器件的 CV 曲线特征与扣式器件相似。从图 3-12 (b) 倍率性能和图 3-12 (c) GCD 曲线可以发现软包 ZIHSC 存储容量整体上存在一定程度上的下降。但是软包 Zn//RFCN20 在充放电过程中仍可以保持较高的库伦效率, 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量下比容量达到 80.4 mAh g^{-1} , 即使电流密度扩大 10 倍至 1 A g^{-1} , 比容量仍具有 40.9 mAh g^{-1} , 容量保持率达到 50.9 %。然后当电流密度一次重回到 1 A g^{-1} 和 0.2 A g^{-1} 时, 比容量分别为 38.9 mAh g^{-1} 和 64.5 mAh g^{-1} , 与初始值 40.9 mAh g^{-1} 和 68.8 mAh g^{-1} 十分接近。如图 3-12 (d) 所示, 软包 Zn//RFCN20 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下, 能量密度达到 80.3 Wh kg^{-1} 并具有 99.0 W kg^{-1} 的功率输出, 当电流密度增至 3 A g^{-1} 时, 能量密度依然具有 20.1 Wh kg^{-1} 同时功率密度可达 1535.7 W kg^{-1} 。在实际应用中, 一个软包 Zn//RFCN20 可以驱动无线鼠标正常工作, 如图 3-12 (e) 所示。

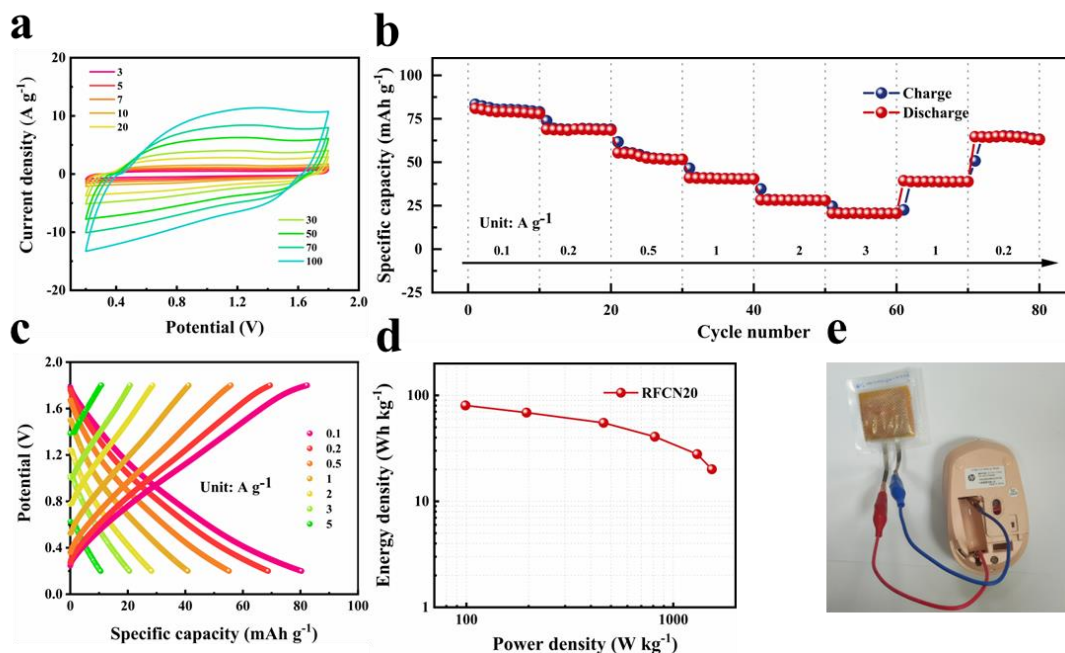


图 3-12 基于 RFCN20 阴极的水性软包装 ZIHSC 装置的电化学性能：(a) 扫描速率范围为 3 至 100 mV s^{-1} 时的 CV 曲线，(b) 电流密度范围为 0.1 至 3 A g^{-1} 时的速率性能，(c) 不同密度下的 GCD 曲线，(d) Ragone 图，(e) 一个软包 Zn//RFCN20 驱动无线鼠标

Fig. 3-12 Electrochemical performances of aqueous soft-pack ZIHSC device based on RFCN20 cathode: (a) CV curves at a scan rate range from 3 to 100 mV s^{-1} , (b) Rate performances at a current density range from 0.1 to 3 A g^{-1} , (c) GCD curves at different densities, (d) Ragone plot, (e) Photograph of a wireless mouse powered by one device.

3.4 本章小结

本章以芦苇花为碳源，构建了芦苇花衍生分级多孔碳。组装后的水系扣式 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量为 118.4 mAh g^{-1} ，即使在 200 倍的电流密度 20 A g^{-1} 下仍保持 51.3 mAh g^{-1} 。与此同时，Zn//RFCN20 能够提供优异的能量密度 94.3 Wh kg^{-1} 和 15.6 kW kg^{-1} 功率密度，并且在经过 10,000 次充放电循环后，仍有 94.8 %容量保持率。准固态 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量仍具有 96.3 mAh g^{-1} ，即使电流密度扩大 50 倍至 5 A g^{-1} ，比容量仍具有 42.9 mAh g^{-1} ，提供了 75.8 W kg^{-1} 最大能量密度和 14.7 kWh kg^{-1} 最大功率密度，同时拥有良好的电化学稳定性及机械柔韧性。软包 Zn//RFCN20 在 0.1 A g^{-1} 电流密度

下比容量下比容量达到 80.4 mAh g^{-1} ，即使电流密度扩大 10 倍至 1 A g^{-1} ，比容量仍具有 40.9 mAh g^{-1} 。这些实验数据充分证明，以芦苇花为碳源构建的可再生分级多孔碳材料在储能领域具有良好的发展前景。

第 4 章 结论与展望

4.1 主要结论

本课题以烟煤和芦苇花为碳源,成功制备出应用于锌离子混合超级电容器高性能碳阴极材料,论证杂原子自掺杂和由外部引入从而实现增加碳材料活性位点和增强其表面润湿性的可行性,显著提升储能器件的能量密度与循环稳定性,为煤炭资源清洁利用和生物质废弃物高值转化提供了新思路。

(1) 以烟煤作为碳前驱体,通过一步 KOH 活化法构建 3D 奶酪状分级多孔碳 BCK4, 该材料具有发达的分级孔道结构(比表面积 $2049.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 孔容 $1.03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)与丰富的石墨化微晶,同时 N/O 杂原子的自掺杂使其展现出优异的亲水性。其三维孔道结构不仅能够有效缩短离子传输路径,加快电化学反应动力学,同时提供更多的活性位点,加大电荷存储容量。组装的扣式 ZIHSC 器件 Zn//BCK4 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下,表现出 225.3 mAh g^{-1} 的超高比容量,即使在大电流密度 50 A g^{-1} 下,其比容量仍保持 107.5 mAh g^{-1} 。不仅如此,其功率密度可以达到 99.7 W kg^{-1} , 最大的能量密度则为 179.6 Wh kg^{-1} , 并且经过 100,000 次 50 A g^{-1} 电流密度的充放电循环后,容量保持率仍有 99.3%。准固态 Zn//BCK4 同样表现出优秀的电化学性能,在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量仍具有 137.3 mAh g^{-1} , 在充放电过程中仍保持较高的库伦效率,功率密度是 99.5 W kg^{-1} , 最大的能量密度是 115.1 Wh kg^{-1} , 同时表现出优秀的机械柔韧性。软包 Zn//BCK4 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量下比容量达到 139.4 mAh g^{-1} , 即使电流密度扩大 50 倍,比容量仍具有 69.0 mAh g^{-1} 。BCK4 多孔碳具有高比容量、快速充放电、超高能量密度、低阻抗和长循环寿命等优点,适用于水系锌离子混合超级电容器的高性能电极材料,这些结果证明了煤基多孔碳在水系储能体系中的工程化绿色应用潜力。

(2) 以芦苇花为碳源构建了芦苇花衍生分级多孔碳。组装后的水系扣式 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量为 118.4 mAh g^{-1} , 即使在 200 倍的电流密度 20 A g^{-1} 下仍保持 51.3 mA h g^{-1} 。与此同时, Zn//RFCN20 能够提供优异的能量密度 94.3 Wh kg^{-1} 和 15.6 kW kg^{-1} 功率密度,并且在经过 10,000 次充放电循环后,仍有 94.8% 容量保持率。准固态 ZIHSC 器件在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容

量仍具有 96.3 mAh g^{-1} ，即使电流密度扩大 50 倍至 5 A g^{-1} ，比容量仍具有 42.9 mAh g^{-1} ，提供了 75.8 W kg^{-1} 最大能量密度和 14.7 kWh kg^{-1} 最大功率密度，兼具良好的电化学稳定性及机械柔韧性。软包 Zn//RFCN20 在 0.1 A g^{-1} 电流密度下比容量达到 80.4 mAh g^{-1} ，即使电流密度扩大 10 倍至 1 A g^{-1} ，比容量仍具有 40.9 mAh g^{-1} 。这些实验数据充分证明，以芦苇花为碳源构建可调控碳材料的杂原子掺杂与多级孔结构，成功实现了电荷存储容量与离子传输效率的协同提升，为开发低成本、高性能储能器件提供了重要的材料设计策略。

4.2 展望

本文制备的两种多孔碳材料作为水系锌离子混合超级电容器（ZIHSC）碳负极材料表现出优异的电化学性能，但在制备工艺优化和机理探索方面仍存在提升空间：传统一步 KOH 活化法虽具操作简便性，但活化过程需消耗大量强碱性试剂，不仅带来环境风险，且残留活化剂难以有效回收；虽然本文已通过实验手段对储能机理进行了初步探索，但尚未结合理论计算方法深入揭示材料本征特性与电化学性能的构效关系。针对本文研究中出现的问题，提出以下展望：

（1）针对化学活化法的环境友好性不足问题，建议从两个维度进行工艺革新：一方面可探索可循环利用的活化体系，如采用氨水等具有挥发特性的活化剂，通过冷凝回收技术实现活化剂的循环利用；另一方面可研发新型物理活化技术，通过调控气体氛围、压力参数等条件，构建可与化学活化法相媲美的高比表面积多孔碳材料，从而建立更加绿色环保的碳材料制备体系。

（2）结合理论计算等先进表征手段，研究锌离子在多孔碳材料中的吸附/脱附动力学过程，揭示材料高比容量和优异循环稳定性的本质原因。同时可借助分子动力学模拟等手段，动态分析锌离子在分级多孔通道中的传输机制，为后续材料结构优化提供理论指导。

参考文献

- [1] HAWES G F, REHMAN S, RANGOM Y, et al. Advanced manufacturing approaches for electrochemical energy storage devices [J]. *International Materials Reviews*, 2023, 68(3): 323-364.
- [2] HUANG J, ZHAO B, LIU T, et al. Wood-derived materials for advanced electrochemical energy storage devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(31): 1902255.
- [3] LIU Q, ZHANG H, XIE J, et al. Recent progress and challenges of carbon materials for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(4): 521-539.
- [4] ZUO W, LI R, ZHOU C, et al. Battery-supercapacitor hybrid devices: recent progress and future prospects [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(7): 1600539.
- [5] DONG L, MA X, LI Y, et al. Extremely safe, high-rate and ultralong-life Zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 96-102.
- [6] SONG M, TAN H, CHAO D, et al. Recent advances in Zn-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(41): 1802564.
- [7] FU Y, WEI Q, ZHANG G, et al. High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous MnO nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): 1801445.
- [8] LI Z, AN Y, DONG S, et al. Progress on zinc ion hybrid supercapacitors: Insights and challenges [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 252-266.
- [9] JIN J, GENG X, CHEN Q, et al. A better Zn-ion storage device: recent progress for zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 64.
- [10] LIBICH J, MáCA J, VONDRÁK J, et al. Supercapacitors: properties and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17: 224-227.
- [11] SANATI A L, ALHAIS LOPES P, CHAMBEL A, et al. Recyclable liquid metal – graphene supercapacitor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147894.

- [12] INMAN A, PARKER T, ZHANG Y, et al. Obtaining a practical wearable supercapacitor power supply [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(43): 2402367.
- [13] GOIKOLEA E, MYSYK R. Chapter Four - Nanotechnology in Electrochemical Capacitors [M]//RODRIGUEZ-MARTINEZ L M, OMAR N. *Emerging nanotechnologies in rechargeable energy storage systems*. Boston; Elsevier. 2017: 131-169.
- [14] FLEISCHMANN S, MITCHELL J B, WANG R, et al. Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(14): 6738-6782.
- [15] KIM M J, KIM M, SOHN W B, et al. Ultrahigh energy density and ultrafast response in symmetric microsupercapacitors with 3D bicontinuous pseudocapacitance [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(42): 2402322.
- [16] NASERI F, KARIMI S, FARJAH E, et al. Supercapacitor management system: a comprehensive review of modeling, estimation, balancing, and protection techniques [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 155: 111913.
- [17] GLASS E, GLASS V. Enabling supercapacitors to compete for ancillary services: An important step towards 100 % renewable energy [J]. *The Electricity Journal*, 2020, 33(5): 106763.
- [18] BURKE A F, ZHAO J. Past, present and future of electrochemical capacitors: technologies, performance and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102310.
- [19] LIU H, LIU X, WANG S, et al. Transition metal based battery-type electrodes in hybrid supercapacitors: A review [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 28: 122-145.
- [20] DONG D, XIAO Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144441.
- [21] SHEN H, ZHU Y, ZADA I, et al. Investigation of strategies for improving the energy density of symmetric electrical double-layer capacitors [J]. *Journal of*

- Energy Storage, 2024, 79: 110127.
- [22] XIE J, YANG P, WANG Y, et al. Puzzles and confusions in supercapacitor and battery: Theory and solutions [J]. Journal of Power Sources, 2018, 401: 213-223.
 - [23] PAL B, YANG S, RAMESH S, et al. Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review [J]. Nanoscale Advances, 2019, 1(10): 3807-3835.
 - [24] LI J, O'SHEA J, HOU X, et al. Faradaic processes beyond Nernst's law: density functional theory assisted modelling of partial electron delocalisation and pseudocapacitance in graphene oxides [J]. Chemical Communications, 2017, 53(75): 10414-10417.
 - [25] GEORGE C. Supercapacitor and supercapattery as emerging electrochemical energy stores [J]. International Materials Reviews, 2016.
 - [26] CHEN X, PAUL R, DAI L. Carbon-based supercapacitors for efficient energy storage [J]. National Science Review, 2017, 4(3): 453-489.
 - [27] FANG G, ZHOU J, PAN A, et al. Recent advances in aqueous zinc-ion batteries [J]. ACS Energy Letters, 2018, 3(10): 2480-2501.
 - [28] WANG X, ZHENG S, ZHOU F, et al. Scalable fabrication of printed Zn//MnO₂ planar micro-batteries with high volumetric energy density and exceptional safety [J]. National Science Review, 2019, 7(1): 64-72.
 - [29] LI Y, LU P, SHANG P, et al. Pyridinic nitrogen enriched porous carbon derived from bimetal organic frameworks for high capacity zinc ion hybrid capacitors with remarkable rate capability [J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 56: 404-411.
 - [30] WANG H, YE W, YANG Y, et al. Zn-ion hybrid supercapacitors: achievements, challenges and future perspectives [J]. Nano Energy, 2021, 85: 105942.
 - [31] SUI D, WU M, SHI K, et al. Recent progress of cathode materials for aqueous zinc-ion capacitors: Carbon-based materials and beyond [J]. Carbon, 2021, 185: 126-151.
 - [32] DONG L, YANG W, YANG W, et al. Multivalent metal ion hybrid capacitors: a review with a focus on zinc-ion hybrid capacitors [J]. Journal of Materials

- Chemistry A, 2019, 7(23): 13810-13832.
- [33] HAN L, ZHANG X, LI J, et al. Enhanced energy storage of aqueous zinc-carbon hybrid supercapacitors via employing alkaline medium and B, N dual doped carbon cathode [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 599: 556-565.
- [34] HOU C-H, HUANG J-F, LIN H-R, et al. Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(3): 473-479.
- [35] WANG G, ZHANG L, ZHANG J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797-828.
- [36] HEIDARINEJAD Z, DEHGHANI M H, HEIDARI M, et al. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(2): 393-415.
- [37] CHO E-A, LEE S-Y. Effect of microporosity on nitrogen-doped microporous carbons for electrode of supercapacitor [J]. Carbon letters, 2014, 15(3): 210-213.
- [38] ZHANG X, TIAN X, SONG Y, et al. High-performance activated carbon cathodes from green cokes for Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. Fuel, 2022, 310: 122485.
- [39] LIU H, CHEN W, PENG H, et al. Bioinspired design of graphene-based N/O self-doped nanoporous carbon from carp scales for advanced Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. Electrochimica Acta, 2022, 434: 141312.
- [40] SHRESTHA D, RAJBHANDARI A. The effects of different activating agents on the physical and electrochemical properties of activated carbon electrodes fabricated from wood-dust of Shorea robusta [J]. Heliyon, 2021, 7(9): e07917.
- [41] LARGEOT C, PORTET C, CHMIOLA J, et al. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(9): 2730-2731.
- [42] LI Z, CHEN D, AN Y, et al. Flexible and anti-freezing quasi-solid-state zinc ion hybrid supercapacitors based on pencil shavings derived porous carbon [J].

- Energy Storage Materials, 2020, 28: 307-314.
- [43] DE VOLDER M F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, et al. Carbon nanotubes: present and future commercial applications [J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
 - [44] SUN L, WANG X, WANG Y, et al. Roles of carbon nanotubes in novel energy storage devices [J]. Carbon, 2017, 122: 462-474.
 - [45] LOH K H, LIEW J, LIU L, et al. A comprehensive review on fundamentals and components of zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 81: 110370.
 - [46] YAN S, TANG Y, LIU L, et al. Amorphous Thin-walled carbon nanotubes modified by simple oxidation for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(8): 4144-4149.
 - [47] ZHU S, NI J, LI Y. Carbon nanotube-based electrodes for flexible supercapacitors [J]. Nano Research, 2020, 13(7): 1825-1841.
 - [48] KUMAR S, NEHRA M, KEDIA D, et al. Carbon nanotubes: A potential material for energy conversion and storage [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 64: 219-253.
 - [49] SOLDANO C, MAHMOOD A, DUJARDIN E. Production, properties and potential of graphene [J]. Carbon, 2010, 48(8): 2127-2150.
 - [50] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.
 - [51] LI X, LI Y, ZHAO X, et al. Elucidating the charge storage mechanism of high-performance vertical graphene cathodes for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Energy Storage Materials, 2022, 53: 505-513.
 - [52] MANOUSHI N, ROSENBERG E, DELIYANNI E A, et al. Sample preparation using graphene-oxide-derived nanomaterials for the extraction of metals [J]. Molecules, 2020, 25(10): 2411.
 - [53] LI S, PASC A, FIERRO V, et al. Hollow carbon spheres, synthesis and applications – a review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(33): 12686-12713.

- [54] LIU T, ZHANG L, CHENG B, et al. Hollow carbon spheres and their hybrid nanomaterials in electrochemical energy storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(17): 1803900.
- [55] SU F, ZHAO X S, WANG Y, et al. Hollow carbon spheres with a controllable shell structure [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16: 4413-4419.
- [56] LI Q, LU W, LI Z, et al. Hierarchical MoS₂/NiCo₂S₄@C urchin-like hollow microspheres for asymmetric supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122544.
- [57] ZHANG C, WU H B, YUAN C, et al. Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(38): 9592-9595.
- [58] XU K-L, LIU J, YAN Z-X, et al. Synthesis and use of hollow carbon spheres for electric double-layer capacitors [J]. *Carbon*, 2021, 183: 1013.
- [59] FU X, LIU L, YU Y, et al. Hollow carbon spheres/hollow carbon nanorods composites as electrode materials for supercapacitor [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 101: 244-250.
- [60] NI D, SUN W, WANG Z, et al. Heteroatom-doped mesoporous hollow carbon spheres for fast sodium storage with an ultralong cycle life [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(19): 1900036.
- [61] CHENG J, LIU Y, ZHANG X, et al. Structure engineering in interconnected porous hollow carbon spheres with superior rate capability for supercapacitors and lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129649.
- [62] CHEN S, MA L, ZHANG K, et al. A flexible solid-state zinc ion hybrid supercapacitor based on co-polymer derived hollow carbon spheres [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7784-7790.
- [63] QIN L, HOU Z, LU S, et al. Porous carbon derived from pine nut shell prepared by steam activation for supercapacitor electrode material [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(9): 8907-8918.
- [64] CARROTT P J M, SUHAS, CARROTT M M L R, et al. Reactivity and porosity

- p>development during pyrolysis and physical activation in CO
- ₂
- or steam of kraft and hydrolytic lignins [J].
- Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*
- , 2008, 82(2): 264-271.
- [65] NABAIS J M V, NUNES P, CARROTT P J M, et al. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(3): 262-268.
- [66] POURHOSSEINI S E M, NOROUZI O, NADERI H R. Study of micro/macro ordered porous carbon with olive-shaped structure derived from *Cladophora glomerata* macroalgae as efficient working electrodes of supercapacitors [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2017, 107: 287-298.
- [67] YANG L, FENG Y, CAO M, et al. Two-step preparation of hierarchical porous carbon from KOH-activated wood sawdust for supercapacitor [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 238: 121956.
- [68] HE X, LI R, QIU J, et al. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template [J]. *Carbon*, 2012, 50(13): 4911-4921.
- [69] LE VAN K, LUONG THI T T. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2014, 24(3): 191-198.
- [70] LIU Z, CUI X, YANG X, et al. Green synthesis of N/B co-doped layered porous carbon with high gravimetric and volumetric capacitance for supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2025, 630: 236118.
- [71] LI H, SHI F, AN Q, et al. Three-dimensional hierarchical porous carbon derived from lignin for supercapacitors: Insight into the hydrothermal carbonization and activation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 923-933.
- [72] WU Y, CAO J-P, ZHAO X-Y, et al. Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and KOH activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 252: 397-407.

- [73] HE X, LI X, MA H, et al. ZnO template strategy for the synthesis of 3D interconnected graphene nanocapsules from coal tar pitch as supercapacitor electrode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 183-191.
- [74] WANG J, KIM J, DING B, et al. Ultra-thin, highly graphitized carbon nanosheets into three-dimensional interconnected framework utilizing a ball mill mixing of precursors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1214-1220.
- [75] YU L, WU H B, LOU X W D. Self-templated formation of hollow structures for electrochemical energy applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(2): 293-301.
- [76] ZHANG W, CHENG R-R, BI H-H, et al. A review of porous carbons produced by template methods for supercapacitor applications [J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(1): 69-81.
- [77] ZHANG F, ZHOU T, LIU Y, et al. Microwave synthesis and actuation of shape memory polycaprolactone foams with high speed [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11152.
- [78] HE X-J, LI X-J, WANG X-T, et al. Efficient preparation of porous carbons from coal tar pitch for high performance supercapacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2014, 29(6): 493-502.
- [79] WANG W, DONG Z. Economic benefits assessment of urban wind power central heating demonstration project considering the quantification of environmental benefits: A case from northern China [J]. *Energy*, 2021, 225: 120246.
- [80] LI M, VIRGUEZ E, SHAN R, et al. High-resolution data shows China's wind and solar energy resources are enough to support a 2050 decarbonized electricity system [J]. *Applied Energy*, 2022, 306: 117996.
- [81] SUN L, NIU D, WANG K, et al. Sustainable development pathways of hydropower in China: Interdisciplinary qualitative analysis and scenario-based system dynamics quantitative modeling [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 287: 125528.

- [82] JAVED M S, NAJAM T, HUSSAIN I, et al. Fundamentals and scientific challenges in structural design of cathode materials for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(3): 2202303.
- [83] SUN G, YANG H, ZHANG G, et al. A capacity recoverable zinc-ion micro-supercapacitor [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(12): 3367-3374.
- [84] LIU H, HUANG X, CHEN W, et al. From wasted polymers to N/O co-doped partially graphitic carbon with hierarchical porous architecture as a promising cathode for high performance Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(2): 1012-1025.
- [85] GEORGE A, SHEN B, KANG D, et al. Emission control strategies of hazardous trace elements from coal-fired power plants in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 93: 66-90.
- [86] GUO Y, CHEN B, LI Y, et al. The co-benefits of clean air and low-carbon policies on heavy metal emission reductions from coal-fired power plants in china [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 181: 106258.
- [87] MA S, ZHAO Y, YANG J, et al. Research progress of pollutants removal from coal-fired flue gas using non-thermal plasma [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 791-810.
- [88] TONG D, ZHANG Q, LIU F, et al. Current emissions and future mitigation pathways of coal-fired power plants in china from 2010 to 2030 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12905-12914.
- [89] ZHAO G, CHEN C, YU D, et al. One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 547-555.
- [90] ZHU X, GUO F, YANG Q, et al. Boosting zinc-ion storage capability by engineering hierarchically porous nitrogen-doped carbon nanocage framework [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 506: 230224.
- [91] CHEN K, LI C, CHEN Z, et al. Bioinspired synthesis of CVD graphene flakes and graphene-supported molybdenum sulfide catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Nano Research*, 2016, 9(1): 249-259.

- [92] WU X, SHI Z, TJANDRA R, et al. Nitrogen-enriched porous carbon nanorods templated by cellulose nanocrystals as high performance supercapacitor electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(47): 23768-23777.
- [93] LI J, HAN K, WANG D, et al. Fabrication of high performance structural N-doped hierarchical porous carbon for supercapacitors [J]. *Carbon*, 2020, 164: 42-50.
- [94] MIAO F, SHAO C, LI X, et al. Polyaniline-coated electrospun carbon nanofibers with high mass loading and enhanced capacitive performance as freestanding electrodes for flexible solid-state supercapacitors [J]. *Energy*, 2016, 95: 233-241.
- [95] LIU P, LIU W, HUANG Y, et al. Mesoporous hollow carbon spheres boosted, integrated high performance aqueous Zn-Ion energy storage [J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 858-865.
- [96] HE H, LIAN J, CHEN C, et al. Enabling multi-chemisorption sites on carbon nanofibers cathodes by an in-situ exfoliation strategy for high-performance Zn-ion hybrid capacitors [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 106.
- [97] LI J, YU L, WANG W, et al. Sulfur incorporation modulated absorption kinetics and electron transfer behavior for nitrogen rich porous carbon nanotubes endow superior aqueous zinc ion storage capability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(17): 9355-9362.
- [98] WANG D, PAN Z, LU Z. From starch to porous carbon nanosheets: promising cathodes for high-performance aqueous Zn-ion hybrid supercapacitors [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 306: 110445.
- [99] PAN Z, LU Z, XU L, et al. A robust 2D porous carbon nanoflake cathode for high energy-power density Zn-ion hybrid supercapacitor applications [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 510: 145384.
- [100] WEI F, XU P, XU C, et al. High-rate performance zinc-ion hybrid capacitors constructed by multi-layered carbon nanosheet cathode [J]. *Ionics*, 2022, 28(3): 1419-1426.
- [101] WEI F, ZHANG H, WANG J, et al. N, S co-doped porous carbons with well-

- p>developed pores for supercapacitor and zinc ion hybrid capacitor [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 907: 164536.
- [102] DENG X, LI J, SHAN Z, et al. A N, O co-doped hierarchical carbon cathode for high-performance Zn-ion hybrid supercapacitors with enhanced pseudocapacitance [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(23): 11617-11625.
- [103] ZHU C-L, WANG H-L, FAN W-J, et al. Large-scale doping-engineering enables boron/nitrogen dual-doped porous carbon for high-performance zinc ion capacitors [J]. Rare Metals, 2022, 41(7): 2505-2516.
- [104] ZHENG Y, ZHAO W, JIA D, et al. Porous carbon prepared via combustion and acid treatment as flexible zinc-ion capacitor electrode material [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124161.
- [105] LEE Y-G, AN G-H. Synergistic effects of phosphorus and boron co-incorporated activated carbon for ultrafast zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(37): 41342-41349.
- [106] WANG L, HUANG M, HUANG J, et al. Coupling of EDLC and the reversible redox reaction: oxygen functionalized porous carbon nanosheets for zinc-ion hybrid supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(27): 15404-15414.
- [107] WANG F, BORODIN O, GAO T, et al. Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries [J]. Nature Materials, 2018, 17(6): 543-549.
- [108] GANDOMAN F H, JAGUEMONT J, GOUTAM S, et al. Concept of reliability and safety assessment of lithium-ion batteries in electric vehicles: Basics, progress, and challenges [J]. Applied Energy, 2019, 251: 113343.
- [109] OLDENBROEK V, WIJTZES S, BLOK K, et al. Fuel cell electric vehicles and hydrogen balancing 100 percent renewable and integrated national transportation and energy systems [J]. Energy Conversion and Management: X, 2021, 9: 100077.
- [110] SUN Y, LIU X, JIANG Y, et al. Recent advances and challenges in divalent and multivalent metal electrodes for metal–air batteries [J]. Journal of Materials

- Chemistry A, 2019, 7(31): 18183-18208.
- [111] CHEN Z, AN X, DAI L, et al. Holey graphene-based nanocomposites for efficient electrochemical energy storage [J]. Nano Energy, 2020, 73: 104762.
 - [112] LIU H, CAI X, ZHI X, et al. An Amorphous Anode for Proton Battery [J]. Nano-Micro Letters, 2022, 15(1): 24.
 - [113] LIU Y, ZHU Y, CUI Y. Challenges and opportunities towards fast-charging battery materials [J]. Nature Energy, 2019, 4(7): 540-550.
 - [114] TIAN Y, ZENG G, RUTT A, et al. Promises and challenges of next-generation “beyond li-ion” batteries for electric vehicles and grid decarbonization [J]. Chemical Reviews, 2021, 121(3): 1623-1669.
 - [115] GE J, FAN L, RAO A M, et al. Surface-substituted Prussian blue analogue cathode for sustainable potassium-ion batteries [J]. Nature Sustainability, 2022, 5(3): 225-234.
 - [116] WAN Y, SONG K, CHEN W, et al. Ultra-high initial coulombic efficiency induced by interface engineering enables rapid, stable sodium storage [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(20): 11481-11486.
 - [117] SHEN D, RAO A M, ZHOU J, et al. High-potential cathodes with nitrogen active centres for quasi-solid proton-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(22): e202201972.
 - [118] KUNDU D, ADAMS B D, DUFFORT V, et al. A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode [J]. Nature Energy, 2016, 1(10): 16119.
 - [119] ZHANG X, LV R, TANG W, et al. Challenges and opportunities for multivalent metal anodes in rechargeable batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(45): 2004187.
 - [120] AN G-H, HONG J, PAK S, et al. 2D metal zn nanostructure electrodes for high-performance zn ion supercapacitors [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(3): 1902981.
 - [121] TANG B, SHAN L, LIANG S, et al. Issues and opportunities facing aqueous zinc-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(11): 3288-

3304.

- [122] MA Y, CHANG H, ZHANG M, et al. Graphene-based materials for lithium-ion hybrid supercapacitors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(36): 5296-5308.
- [123] YUAN J, HU X, LIU Y, et al. Recent progress in sodium/potassium hybrid capacitors [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(90): 13933-13949.
- [124] LIU M, CHANG L, LE Z, et al. Emerging potassium-ion hybrid capacitors [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(22): 5837-5862.
- [125] ZHANG T, ZHANG F, ZHANG L, et al. High energy density Li-ion capacitor assembled with all graphene-based electrodes [J]. *Carbon*, 2015, 92: 106-118.
- [126] YANG B, CHEN J, LIU L, et al. 3D nitrogen-doped framework carbon for high-performance potassium ion hybrid capacitor [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 23: 522-529.
- [127] WANG D, PAN Z, CHEN G, et al. Glycerol derived mesopore-enriched hierarchically carbon nanosheets as the cathode for ultrafast zinc ion hybrid supercapacitor applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 379: 138170.
- [128] FAN W, DING J, DING J, et al. Identifying heteroatomic and defective sites in carbon with dual-ion adsorption capability for high energy and power zinc ion capacitor [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 59.
- [129] TANG C, LI B-Q, ZHANG Q, et al. CaO-templated growth of hierarchical porous graphene for high-power lithium-sulfur battery applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(4): 577-585.
- [130] HAN J, KWON J H, LEE J-W, et al. An effective approach to preparing partially graphitic activated carbon derived from structurally separated pitch pine biomass [J]. *Carbon*, 2017, 118: 431-437.
- [131] YANG W, ZHOU J, WANG S, et al. A three-dimensional carbon framework constructed by n/s co-doped graphene nanosheets with expanded interlayer spacing facilitates potassium ion storage [J]. *ACS Energy Letters*, 2020, 5(5): 1653-1661.
- [132] SHI X, ZHANG H, ZENG S, et al. Pyrrolic-dominated nitrogen redox enhances reaction kinetics of pitch-derived carbon materials in aqueous zinc ion hybrid

- supercapacitors [J]. ACS Materials Letters, 2021, 3(9): 1291-1299.
- [133] SONG Z, ZHU D, LI L, et al. Ultrahigh energy density of a N, O codoped carbon nanosphere based all-solid-state symmetric supercapacitor [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(3): 1177-1186.
- [134] LIU B, LIU Y, CHEN H, et al. Oxygen and nitrogen co-doped porous carbon nanosheets derived from *Perilla frutescens* for high volumetric performance supercapacitors [J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 309-317.
- [135] WANG Y, YANG J, LIU S, et al. 3D graphene-like oxygen and sulfur-doped porous carbon nanosheets with multilevel ion channels for high-performance aqueous Zn-ion storage [J]. Carbon, 2023, 201: 624-632.
- [136] FU R, YU C, LI S, et al. A closed-loop and scalable process for the production of biomass-derived superhydrophilic carbon for supercapacitors [J]. Green Chemistry, 2021, 23(9): 3400-3409.

附录 攻读硕士期间发表的学术论文目录

学术论文:

1. 丁雷, 黄秀丽, 王璐璐, 许茂东, 任一鸣, 霍朝飞, 刘欢. 高效锌离子混合电容器用煤基多孔炭电极材料的合成. 材料工程。(已接收)
2. Huan Liu, Xiuli Huang, Wei Chen, Lei Ding, Yiming Ren, Zongcheng Miao, Maodong Xua and Jiang Zhu. From wasted polymers to N/O co-doped partially graphitic carbon with hierarchical porous architecture as a promising cathode for high performance Zn-ion hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A* 2024, 12, 1012-1025.
3. Shi Li, Wei Chen, Xiuli Huang, Lei Ding, Yiming Ren, Maodong Xu, Jiang Zhu, Zongcheng Miao, and Huan Liu. Enabling Wasted A4 Papers as a Promising Carbon Source to Construct Partially Graphitic Hierarchical Porous Carbon for High-Performance Aqueous Zn-Ion Storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2024, 16, 8, 10126–10137

致谢

提笔至此，万千思绪涌上心头。三年硕士时光，是实验室的灯火、数据的起伏、成长的阵痛与欢欣交织成的画卷。在此，谨以简朴文字，致谢一路同行的你们。

感谢您以渊博学识与严谨治学，领我叩响科研之门。从课题选择到论文定稿，您以精准的学术眼光与不倦的指导，教会我以匠心雕琢学问。难忘师兄师姐倾囊相授的经验，同窗挚友深夜实验的并肩作战，师弟师妹活力满满的协作。那些共克难关的瞬间、相互打气的笑容，让实验室的每一盏灯都浸染着温情。科研路上有你们，何其有幸。感谢父母以半生辛劳托起我的理想，你们背后的默默支持是我前进路上最大的动力；感谢朋友们带来的欢乐消解我的焦虑，让奋斗的日子始终有光；感恩安徽工程大学七载培育，从课堂到实验室，这片土地赋予我努力奋斗的力量。

谨以此文，致敬所有照亮我前行的人。

丁雷

2025年5月6日